Tome 48 N° 7-8 Juillet-Août 1951
Revue mensuelle

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE ET DE PHYSICO-CHIMIE BIOLOGIQUE

SOMMAIRE

Pages
A. Potier. — Structures comparées d'isostères tels que CO_2 et NO_2^+ 285
Jean Vergnolle. — Contribution à l'étude des mesures de conductivité dans l'électrophorèse des protéines. Mesures d'électrophorèse par potentiométrie 296
G. Nief. — Détermination de potentiels d'ionisation par spectrographie de masse 333
Pierre Renaud. — Sur quelques propriétés physiques et chimiques de la cavitation ultra-sonore 336
Marc Lefort. — Décomposition de l'eau par le rayonnement « Alpha » 339
Yvette Wormser. — Recherches sur la dissimulation de l'ion Ag, appliquées à l'étude d'une protéine 344
Bernard-A. Lindenberg. — Sur la solubilité des substances organiques amphipatiques dans les glycérides neutres et hydroxyles 350
E.-D. Bergmann, E. Fisher et B. Pullman. — Les moments dipolaires de quelques hydrocarbures polycycliques... 356
Mme A. Pullman, B. Pullman, E.-D. Bergmann, G. Berthier, E. Fisher, Y. Hirshberg et Mlle J. Pontis. — Structure électronique, propriétés physico-chimiques et chimiques de l'acénaphtylène, du fluoranthène et de composés apparentés 359
M. Lefort et M. Haïssinsky. — Rôle des radicaux oxygénés dans les oxydations et les réductions produites par les rayonnements ionisants. II. Le mécanisme des réactions d'après l'analyse des gaz formés 368

LETTRE A L'ÉDITEUR

Rodolphe Viallard. — Détermination par échange avec l'oxyde de deutérium, de l'eau sorbée, extension de la méthode d'échange à l'étude des structures macromoléculaires 372

PUBLICATION DE LA
SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE
Direction, Administration
École nationale supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris
Revue publiée avec le concours du Centre National de la Recherche Scientifique

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE

PRIX DE L'ABONNEMENT 1951

(Frais d'envoi compris)

France	3 000 francs
Étranger	3 500 francs

Pour les membres de la Société de Chimie Physique :

(Cotisation et frais d'envoi compris)

France	2 000 francs
Étranger	2 500 francs

Librairies :

Les abonnements pris par les librairies ne sont acceptés qu'aux prix de Frs : 3 000 pour la France et Frs : 3 500 pour l'Étranger.

Rédaction :

M. G. KERSAINT, École Normale Supérieure, 45, rue d'Ulm, Paris, 5e. Tél. : ODÉ. 81-95.

Règlements :

A l'ordre du Trésorier de la Société de Chimie Physique, École nationale supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e. Compte chèques postaux, Paris, No 61-31.

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

(Fondée en 1908)

Admission. — Pour être membre de la Société, il suffit d'être présenté par deux membres. L'élection a lieu dans la séance qui suit celle de la présentation.

Cotisation. — La cotisation annuelle est fixée à 1 000 francs. Elle donne droit à la réception des procès-verbaux des séances.

Les cotisations doivent être adressées au Trésorier de la Société de Chimie physique.

École nationale supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e

Compte chèques postaux 61-31.

Agent exclusif pour les U. S. A. & le Canada :

STECHERT-HAFNER Inc., 31 East 10th Street, NEW-YORK 3. N. Y.

POSSIBILITÉS DE SÉJOUR A L'ÉTRANGER

A) CONVENTIONS D'ÉCHANGES DU C. N. R. S.

Il existe, entre le CENTRE NATIONAL de la RECHERCHE SCIENTIFIQUE et les organismes ci-après, des conventions d'échange de chercheurs. Conditions : nationalité FRANÇAISE, connaissance de la langue, aptitude scientifique.

La Recherche Scientifique BELGE, le BRITISH Council, le Conseil de la Recherche Scientifique ITALIENNE, l'Organisation NÉERLANDAISE pour la Recherche Scientifique, accueillent des spécialistes de toutes disciplines, l'Université de LONDRES et l'École Polytechnique Fédérale de ZURICH, pour les sciences exactes et expérimentales seulement, le MEDICAL RESEARCH COUNCIL pour les sciences biologiques et médicales seulement.

B) ATTRIBUTION D'ALLOCATIONS PAR LE C. N. R. S.

Le C. N. R. S. accorde directement des subventions pour frais de voyage (sauf U.S.A) et séjour pour TOUS PAYS et toutes disciplines.

Renseignements pour § A et B : C. N. R. S., 4e bureau.

Dates limites pour les demandes : 1er mars pour séjours d'un an, 1er mars et 15 septembre pour séjours plus brefs.

C) ATTRIBUTION de BOURSES PAR D'AUTRES ORGANISMES.

1° U. N. E. S. C. O.

Le Service d'Échange de personnes de l'U. N. E. S. C. O., 19, avenue Kléber, PARIS, possède et diffuse une documentation précise et complète sur toutes les possibilités de séjour à l'étranger.

2° GRANDE-BRETAGNE.

Le British Council accorde directement des bourses (10 mois et séjours plus brefs).

Renseignements et demandes : BRITISH COUNCIL, 28, Champs-Élysées, PARIS (8e).

3° ÉTATS-UNIS.

a) Les professeurs de l'Enseignement Supérieur, de l'Enseignement du Second Degré, les chercheurs du C. N. R. S., les docteurs en médecine, les ingénieurs et les étudiants avancés (Diplôme d'Études Supérieures ou Doctorat) peuvent obtenir des bourses d'une année pour les ÉTATS-UNIS (Séjour versé par : la Direction Générale des RELATIONS CULTURELLES, Bourses SMITH-MUNDT, Fondation A. et B. MEYER. Voyage couvert par bourse FULBRIGHT).

Renseignements et demandes : Commission franco-américaine d'échanges universitaires, 9, rue Chardin, PARIS (16e).

b) Les ingénieurs sortant d'une grande école âgés de moins de 35 ans peuvent être invités par les étudiants du MASSACHUSSETTS INSTITUTE of TECHNOLOGY pour 4 mois (juin-septembre), séjours et voyages payés.

Demandes : par l'intermédiaire de l'école ayant délivré le diplôme, en novembre.

Renseignements : M. J. COMBRISSON, 6, rue Mizon, PARIS (15e).

LE CENTRE DE DOCUMENTATION DU C. N. R. S.

18, rue Pierre-Curie, PARIS (Ve)

Odéon 10-01 C. C. Postal PARIS 9131-62

publie mensuellement un « BULLETIN ANALYTIQUE » où sont signalés, par de courts extraits classés par matières, tous les travaux scientifiques, techniques et philosophiques publiés dans le monde entier.

Cette revue bibliographique mensuelle, l'une des plus importantes du monde puisqu'elle a signalé, en 1950, environ 86.000 articles et mémoires, est scindée en trois parties :

— la première, consacrée aux sciences physico-chimiques ;

— la seconde, consacrée aux sciences biologiques ;

— la troisième, consacrée à la philosophie (cette dernière partie paraît trimestriellement).

Des TIRÉS A PART sont mis à la disposition des spécialistes.

Le CENTRE DE DOCUMENTATION du C. N. R. S. fournit, en outre, la reproduction photographique sur MICROFILM ou sur PAPIER des articles signalés dans le « BULLETIN ANALYTIQUE » ou des articles dont la référence bibliographique précise lui est fournie, ainsi que la version française des articles en langues étrangères.

TARIFS D'ABONNEMENT AU BULLETIN ANALYTIQUE (Parties complètes)

	France	*Etranger*
1re partie	4.000 frs	5.000 frs
2e partie	4.000 frs	5.000 frs
3e partie	1.500 frs	2.000 frs

Une réduction de 50 °/o est accordée sur les tarifs d'abonnement aux parties complètes du Bulletin Analytique **au personnel du C. N. R. S.**

TARIFS D'ABONNEMENT AU BULLETIN ANALYTIQUE (Tirés à part)

	France	*Etranger*
MATHÉMATIQUES PURES ET APPLIQUÉES — MÉCANIQUE — PHYSIQUE MATHÉMATIQUE	700 frs	900 frs
ASTRONOMIE — ASTROPHYSIQUE — PHYSIQUE DU GLOBE	900 frs	1.100 frs
GÉNÉRALITÉS SUR LA PHYSIQUE — ACOUSTIQUE — THERMODYNAMIQUE — CHALEUR — OPTIQUE — ÉLECTRICITÉ ET MAGNÉTISME	1.200 frs	1.400 frs
PHYSIQUE CORPUSCULAIRE — STRUCTURE DE LA MATIÈRE	600 frs	800 frs
CHIMIE GÉNÉRALE — CHIMIE PHYSIQUE	600 frs	800 frs
CHIMIE MINÉRALE — CHIMIE ORGANIQUE — CHIMIE APPLIQUÉE — MÉTALLURGIE	2.200 frs	2.500 frs
SCIENCES DE L'INGÉNIEUR	1.500 frs	1.700 frs
MINÉRALOGIE — PÉTROGRAPHIE — GÉOLOGIE — PALÉONTOLOGIE	700 frs	900 frs
BIOCHIMIE — BIOPHYSIQUE — SCIENCES PHARMACOLOGIQUES — TOXICOLOGIE	1.200 frs	1.400 frs
MICROBIOLOGIE — VIRUS ET BACTÉRIOPHAGES — IMMUNOLOGIE	800 frs	900 frs
BIOLOGIE ANIMALE — GÉNÉTIQUE — BIOLOGIE VÉGÉTALE	2.200 frs	2.500 frs
AGRICULTURE — ALIMENTS ET INDUSTRIES ALIMENTAIRES	700 frs	900 frs

NOTA. — *Une réduction de 25 % sur les tarifs indiqués ci-dessus est accordée* **au personnel du C. N. R. S. et aux membres des Sociétés Savantes.**

TARIFS DES REPRODUCTIONS PHOTOGRAPHIQUES

La bande de 10 pages de MICROFILM NÉGATIF : 100 frs

AGRANDISSEMENTS

9 × 12	40 frs	13 × 18 et 15 × 21	52 frs	18 × 24	63 frs
21 × 27	106 frs	30 × 40	215 frs		

Une réduction sur ces tarifs est accordée **au personnel du C. N. R. S.**

De plus, un droit de recherches forfaitaire d'un montant de **100 francs** *est facturé pour les reproductions photographiques d'articles non extraits du Bulletin Analytique.*

CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

PUBLICATIONS PÉRIODIQUES

Annales d'Astrophysique, revue internationale trimestrielle, publiée en trois langues (français, anglais, allemand) sous les auspices du Service d'Astrophysique du Centre National de la Recherche Scientifique.
Prix de l'abonnement : France .... 1.200 frs
Étranger .... 1.500 frs

Annales de Géophysique, revue internationale trimestrielle, publiant en trois langues (français, anglais, allemand) des travaux originaux sur tous les aspects de la géophysique.
Prix de l'abonnement : France .... 1.200 frs
Étranger .... 1.500 frs

Annales de la Nutrition et de l'Alimentation, publiées sous l'égide du Centre National de Coordination des Études et Recherches sur la Nutrition et l'Alimentation. Paraît tous les deux mois par fascicules de 125 pages environ.
Prix de l'abonnement : France .... 1.200 frs
Étranger .... 1.500 frs

Archives des Sciences Physiologiques, publiées sous l'égide du Comité Directeur des Sciences Physiologiques. Paraît trimestriellement par fascicules de 125 à 150 pages.
Prix de l'abonnement : France .... 1.200 frs
Étranger .... 1.500 frs

PUBLICATIONS NON PÉRIODIQUES

GALLIA : *Fouilles et monuments archéologiques en France métropolitaine*, tome VI, Fascicule 1 (1948).......... 1.800 frs
MATHIEU : *Sur les théories du pouvoir rotatoire naturel* .... 300 frs
ROUSSET : *Diffusion de la lumière* .... 200 frs
FREYMANN : *Spectre infrarouge et structure moléculaire*.......... 200 frs
SURUGUE : *Techniques générales du laboratoire de physique.* Tome I, Broché 1.200 frs ; Cartonné 1.500 frs
SURUGUE : *Techniques générales du laboratoire de physique.* Tome II, Broché 1.800 frs ; Cartonné 2.000 frs
DESTOUCHES J.-L. : *Principes de la mécanique classique*.......... 350 frs
BERTHELOT : *Le noyau atomique* .... 100 frs
PARODI : *Applications physiques de la transformation de Laplace*.......... 800 frs
CAUCHOIS : *Les spectres de rayons X et la structure électronique de la matière*.......... 300 frs
RICHARD : *Répertoire des bibliothèques et des catalogues de manuscrits grecs*.......... 700 frs
Les glandes endocrines rétro-cérébrales des Insectes.......... 1.000 frs
VAJDA : *Répertoire des catalogues et inventaires de manuscrits arabes*.......... 450 frs
Catalogue photographique du ciel .... 2.500 frs
L'HÉRITIER : *Les méthodes statistiques dans l'expérimentation biologique*.......... 400 frs
VACHER : *Techniques physiques de microanalyse biochimique*. .... 400 frs
Mémoires et Documents du Centre de Documentation Cartographique et Géographique, Tome I .... 1.500 frs
Tome II ....

Colloques internationaux :

I. Images optiques *(épuisé)*.
II. Hauts polymères.......... 400 frs
III. Spectres moléculaires .... 750 frs
IV. Endocrinologie des arthropodes *(épuisé)*.
V. Échanges isotopiques et structure moléculaire .... 700 frs
VI. Anti-vitamines.......... 800 frs
VII. Diffusion de la lumière et effet Raman .... 1.200 frs
VIII. Unités biologiques douées de continuité génétique .... 1.000 frs
IX. Relations entre phénomènes solaires et géophysiques .... 1.800 frs
X. Réactions dans l'état solide.......... 1.100 frs
XI. Les lipides.......... 1.000 frs
XII. Topologie algébrique .... 600 frs
XIII. Le calcul des probabilités et ses applications .... 1.600 frs
XIV. Méthodes de calcul dans des problèmes de mécanique.......... 900 frs
XV. Analyse harmonique .... 600 frs
XVI. Cinétique et mécanisme des réactions d'inflammation et de combustion en phase gazeuse *(épuisé)*
XVII. Polarisation de la matière.......... 1.800 frs
XVIII. Liaison chimique *(épuisé)*
XXI. Paléontologie .... 390 frs
XXII. Électrophysiologie .... 2.800 frs
XXIII. Les propriétés optiques des lames minces solides *(épuisé)*.
XXIV. Algèbre et théorie des nombres .... 2.500 frs
Constantes Fondamentales de l'Astronomie.......... 900 frs

VIENT DE PARAITRE

FORTET (R.). Éléments de calcul des probabilités .... 1.200 frs
FABRY (Ch.). L'ozone atmosphérique .... 1.200 frs
Œuvres scientifiques de Jean PERRIN.......... Br. .... 1.500 frs
Cart. .... 1.800 frs
Œuvres scientifiques de Paul LANGEVIN .... Br .... 2.000 frs
Cart. .... 2.400 frs
XXVII. Ferromagnétisme et antiferromagnétisme.......... 3.500 frs
XXVIII. Morphogénèse..........
XXX. Réarrangements moléculaires et inversion de Walden ....

EN PRÉPARATION

SURUGUE : *Techniques générales du laboratoire de physique*, tome III.

RENSEIGNEMENTS ET VENTE : SERVICE DES PUBLICATIONS DU C. N. R. S.

45, rue d'Ulm — PARIS-V^{e} — *ODÉon 81-95*

C. C. P. : Paris 9061-11

STRUCTURES COMPARÉES D'ISOSTÈRES TELS QUE CO_2 ET NO_2^+

A. POTIER, Institut du Génie chimique, Toulouse
Manuscrit reçu le 7-9-1950 (*)

SOMMAIRE

La méthode des orbitales moléculaires dite « de combinaison linéaire des orbitales atomiques » dans son approximation la plus courante permet l'étude des isostères suivants :

BO_2^-, CO_2, NO_2^+, N_3^- ; AlO_2^-, SiO_2, PO_2^+ ;
CS_2 ; SiS_2, PS_2^+, PS_2^+, P_3^-, $SiSe_2$.

Dans l'état actuel de ce procédé de calcul, l'étude d'un seul de ces composés aurait peu de sens ; sa comparaison avec l'ensemble de ses isostères est, par contre, fructueuse.

En prenant pour variable la différence d'électronégativité vraie entre atomes voisins A — B de la molécule ABA, on peut classer ces corps et étudier leurs propriétés fondamentales :

— densités en électron π des atomes A et B (répartition des charges), ordres de liaison, valence libre.

Ceci permet ensuite le calcul :

— des distances interatomiques, des énergies de liaison, des constantes de force de vibration.

La comparaison des valeurs expérimentales et calculées permet une discussion de la structure de chacun des composés. Elle indique que le schéma linéaire adopté est correct pour :

NO_2^+, N_3^-, CO_2 et CS_2

et que :

BO_2^-, AlO_2^- et SiO_2

doivent être triangulaires et n'existent peut-être pas à l'état monomère.

L'étude de ces diverses propriétés permet une première évaluation de la réactivité de ses composés.

Description de la molécule CO_2 et de ses isostères. — Nous admettons que les isostères triatomiques symétriques à 16 électrons périphériques, tous comparables à CO_2 peuvent être décrits de la même façon. (Nous verrons ultérieurement jusqu'à quel point cette hypothèse est acceptable.) (**)

Dans le cadre de la méthode des orbitales moléculaires (MO) dans son approximation « LCAO « (de combinaison linéaire des orbitales atomiques), R. S. Mulliken [12] décrit CO_2 au moyen du schéma suivant :

Orbitales.	$(2s)^2$	$(2s)^2$	$(\sigma + s + \sigma, \sigma_g)^2$	$(\pi + \pi - \sigma, \sigma_u)^2$	$(\pi + \pi + \pi, \pi_u)^4$	$(\pi - \pi, \pi_g)^4$.
Localisation.	O	O	O — C — O	O — C — O	O — C — O	O ↔ O

Mais on a montré depuis, que si les électrons π des molécules obéissaient bien aux formes des fonctions LCAO délocalisées, l'approximation MO à orbitales localisées ou l'approximation de Heitler, London, Slater, Pauling convenaient beaucoup mieux aux électrons σ.

Ceci a conduit à la description de CO_2 faite par C. A. Coulson [2] et reproduite sur la figure 1.

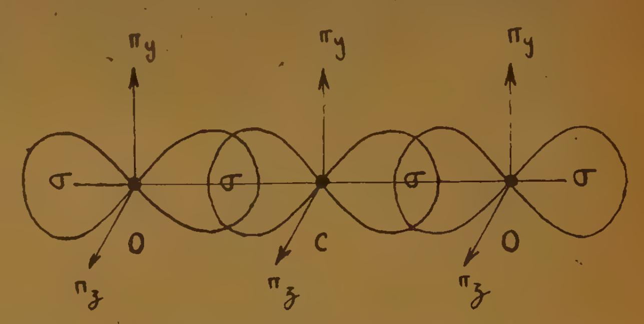


Fig. 1. — Représentation de CO_2 d'après C. A. Coulson.

Le squelette de base provient d'une hybridation digonale sp. des atomes A, B, A au sein de la molécule A — B — A et comporte deux liaisons σ localisées et deux orbitales atomiques σ complètes et localisées. On répartit les 8 électrons π restants sur des orbitales moléculaires π_u et π_g, provenant de la combinaison linéaire d'orbitales atomiques π_y et π_z. En admettant qu'il n'y ait aucune interaction entre orbitales π_y et π_z, le problème se réduit à une répartition symétrique des π_y et π_z sur les π_u et les π_g. Il reste alors à étudier la répartition de quatre électrons π_y sur des orbitales qui, de par la symétrie de la molécule, seront de la forme :

(1) $$\Phi = a\psi_{A_1} + b\psi_B + a\psi_{A_2}$$

avec π_u de forme π + π + π localisée sur O — C — O
π_g de forme π — π localisée sur O ↔ O
pour l'état fondamental.

(*) La rédaction finale a été reçue le 8 mai 1951.
(**) L'étude ultérieure conduira en particulier à rejeter cette structure pour l'ion métaborate et très probablement pour l'ion métaaluminate et SiO_2.

Nous nous limitons au problème des électrons π nous plaçant dans le cadre très général où le champ interne est supposé avoir une self consistance convenable.

Résolution de l'équation séculaire. — Le problème tel qu'il vient d'être posé conduit à l'équation séculaire :

$$(2) \quad \begin{vmatrix} \alpha_A - \varepsilon & \beta & 0 \\ \beta & \alpha_B - \varepsilon & \beta \\ 0 & \beta & \alpha_A - \varepsilon \end{vmatrix} = 0.$$

où ε est l'énergie monoélectronique, valeur propre de l'équation de SCHRODINGER.

α_1 et α_2 les intégrales coulombiennes.

β l'intégrale d'échange.

Les orbitales moléculaires correspondantes sont :

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= a(\psi_{A_1} + \psi_{A_2}) + b\psi_B && \text{liante} \\ \varphi_2 &= (1/\sqrt{2})(\psi_{A_1} - \psi_{A_2}) && \text{non liante} \\ \varphi_3 &= a''(\psi_{A_1} + \psi_{A_2}) - b'\psi_B && \text{non liante} \end{aligned}$$

Si l'on pose :

$$(3) \quad (\alpha_A - \alpha_B)/\beta = x.$$

les charges monoélectroniques sur A_1 et A_2 sont :

$$(4) \quad \begin{cases} \text{Pour l'orbitale } \varphi_1 \; a^2 = 1/[2 + (x/2 - 1/2\sqrt{x^2+8})^2] \\ \quad \text{»} \qquad \text{»} \qquad \varphi_2 \; a'^2 = 1/2 \\ \quad \text{»} \qquad \text{»} \qquad \varphi_3 \; a'^2 = 1/2 + (x/[2 + 1/2\sqrt{x^2+8})^2] \end{cases}$$

Si l'on garnit les orbitales utilisables, on est conduit à :

— deux orbitales φ_1 à couches complètes.

— deux orbitales φ_2 à couches complètes.

Pour la molécule normale A — B — A, les charges des atomes en électrons π seront :

$$\begin{aligned} &(5\,a) \quad q_A = 4a^2 + 2 \\ &(5\,b) \quad q_B = 4b^2 = 4(1 - 2a^2). \end{aligned}$$

Pour effectuer les calculs, il faut choisir convenablement α et β.

a) *Choix de* α.

$$\alpha_{nn} = H_{nn} = \int \psi_n H \psi_n d\tau.$$

Dans le problème étudié, les valeurs de α à choisir doivent correspondre aux α d'état de MULLIKEN [13], en général, très inférieures aux α expérimentaux, d'ionisation et spectraux.

L'hypothèse classique du problème des hydrocarbures est :

$$\alpha_{cc} = H_{cc} = c^{te}.$$

(R. S. MULLIKEN [13] hypothèse I, p. 677).

Par une extension naturelle, on est conduit à poser :

$$\alpha_{AA} = H_{AA} = \int \psi_A H \psi_A d\tau = c^{te}.$$

pour un atome A donné.

La suite de la discussion de R. S. MULLIKEN sur les électronégativités (p. 596) conduit à poser :

$$\alpha_A \, eV = -\pi_A (eV)^{1/2}$$

où π est l'électronégativité de PAULING.

On a donc pris pour valeur de α_A d'un élément A son électronégativité absolue π_A changée de signe et exprimée en électron volts.

Plusieurs échelles d'électronégativités ont été dressées par PAULING, GORDY, WISWESER, DAUDEL, et BELLUGUE. On a choisi cette dernière [5] qui tient compte de l'effet de charge.

On peut justifier partiellement ce choix de α en comparant l'électronégativité du carbone aux valeurs de α_c admises le plus souvent.

PAULING et WHELAND [21] admettent, en général, pour les molécules aromatiques :

$$\alpha_c = -60 \text{ kcal/mol.} = -2{,}60 \, eV.$$

MULLIKEN [14] étudiant l'hyperconjugaison utilise

$$\alpha_c = -50 \text{ kcal/mol.} = -2{,}12 \, eV.$$

Ces valeurs doivent être comparées aux électronégativités suivantes : 2,5 à 2,6 *eV* (PAULING), 2,50 (DAUDEL et BELLUGUE), 2,52 (GORDY), 2,55 (WISWESER), tous cités par LAFORGUE [10].

b) *Signification et choix de* β (« d'état » de R. S. MULLIKEN). — Dans la nomenclature de MULLIKEN $\beta_{mk} = {}_{mk} - S_{mk}$ est un paramètre empirique auquel on donne une valeur convenable. Pour β_{cc} MULLIKEN [14] et WHELAND [19], [20] admettent :

$$\beta_{cc} = -20 \text{ kcal/mol.} = -0{,}87 \, eV.$$

R. PEARSON [16] a montré que β croissait avec la différence d'électronégativité. Ceci conduit à dire que β_{cc} est un des β minimum de la première ligne de la classification périodique. Ce même auteur a calculé plusieurs valeurs de β; la moyenne est de l'ordre de — 20 kcal/mol. Il indique aussi que l'équation empirique de résonance ionique de PAULING conduit à une valeur moyenne de β de l'ordre de — 46 kcal-mol.

Devant cette divergence, nous nous sommes risqués à prendre la moyenne

$$\beta_{moy} = -33 \text{ kcal/mol.} = -1{,}43 \, eV.$$

De nombreux auteurs ont choisi de leur côté $\beta_{cc} = - 1\ eV$.

Nous avons donc pensé qu'il était justifié de prendre comme valeur de travail :

$$\beta = - 1\ eV. \quad \text{et} \quad \beta = - 1{,}5\ eV.$$

La suite de cette étude a montré (voir p. 291 et p. 292) que — 1,5 était la valeur la plus acceptable.

Le choix de α conduit à une itération comme l'ont indiqué L. Pauling (17), P. et R. Daudel (6), A. Laforgue (10).

Soit ΔE, la différence d'électronégativité entre deux atomes voisins (1) et (2) dans la classification périodique, s'il apparaît une charge x, sur l'atome (I) :

$$E_1^x = E_1 + 0{,}66 \cdot \Delta E \cdot x$$

d'où une nouvelle équation séculaire, donc une nouvelle valeur de x. On recommence alors. Il y a convergence.

On peut alléger considérablement cette résolution par une solution graphique qui donne directement par simple lecture de meilleurs résultats que cinq itérations.

Conduisons le problème sous sa forme analytique. Soit :

— A, le nombre normal d'électrons périphériques de l'atome neutre A.

— σ_A, le nombre d'électrons σ de ce même atome au sein de la molécule.

— E_A^0, l'électronégativité de l'atome neutre A.

— E_A, l'électronégativité vraie de A au sein de la molécule.

— ΔE_A, la différence d'électronégativité entre A et l'élément qui le suit ou le précède (suivant que la charge de l'atome dans la molécule est positif ou négatif).

Posons :

$$E_A^0 - E_B^0 = X_0.$$

(6) $\quad E_A - E_B = -(\alpha_A - \alpha_B) = X = -\beta x$

On a déjà obtenu (éq. 4) :

(I) $\quad a^2 = 2/\left[8 + x^2 - x\sqrt{x^2 + 8}\right]$

on y joint :

(II) $\quad \begin{cases} x = -(1/\beta)[X_0 + 0{,}66\Delta E_A(A - \sigma_A - 4a^2 - 2) \\ \qquad - 0{,}66\Delta E_B(B - \sigma_B - 4(1 - 2a^2)]. \end{cases}$

L'intersection de la courbe (I) et de la droite (II) donne les solutions du problème, c'est-à-dire :

a^2, la charge monoélectronique de A due à φ_1.

$E_A - E_B = X$, la différence d'électronégativité vraie entre A et B.

Les tableaux I et II reproduisent les caractéristiques de la courbe (I) $a^2 = g(x)$ et des droites (II) $X = -\beta x = f(a^2)$.

— La courbe (I) est commune à tous les problèmes. Elle admet un centre de symétrie inflexionel :

— Pour $x = 0$, $a^2 = 0{,}25$.

— Pour x tendant vers $-\infty$, a^2 tend vers zéro.

— Pour x tendant vers $+\infty$, a^2 tend vers 0,5.

— Les expressions (II) sont des droites.

La figure 2 rend compte de l'une de ces résolutions ; les flèches indiquent le chemin qu'aurait suivi l'itération mathématique.

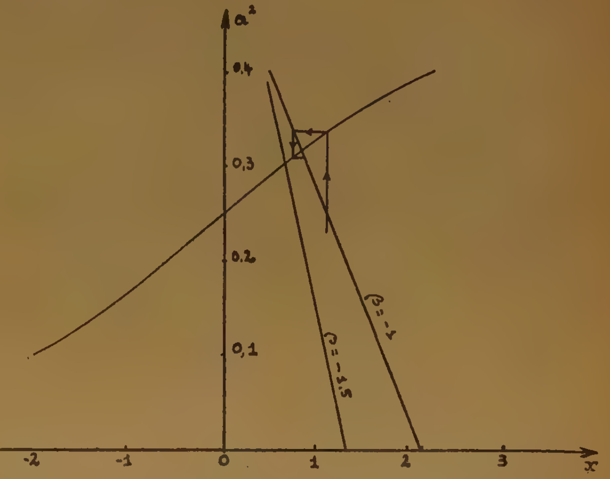


Fig. 2. — Résolution graphique du problème d'itération et positions relatives des droites II.

La figure 2 indique aussi les positions relatives des droites correspondant aux valeurs 1 et 1,5 de β pour un composé donné. Ceci permet d'obtenir les courbes de charge, a^2 due à φ, sur A :

$$a^2 = f(E_A - E_B)$$

Tableau I

$a^2 = g(x)$

x	a^2	x	a^2
∞	0,5	0,5	0,2935
2	0,3943	0	0,2500
1	0,3333	— 0,5	0,2065

Tableau II

$X = f(a^2)$

Composés	X_0	$X = f(a^2)$
N_3^-	0	$0{,}33 - 4\ a^2$
NO_2^+	0,45	$1{,}11 - 4\ a^2$
CO_2	1,10	$2{,}10 - 4\ a^2$
BO_2^-	1,50	$2{,}83 - 4\ a^2$
AlO_2^-	2	$2{,}924 - 2{,}917\ a^2$
CS_2	0	$0{,}930 - 3{,}720\ a^2$
		etc.

Propriétés fondamentales. Électronégativités vraies des atomes. Charges. Ordres de liaison. Valence libre.

La construction graphique précédente permet le calcul des charges en électrons π des atomes A et B des molécules ABA, ainsi que celui des ordres de liaison et de la valence libre.

Les tableaux III*a* et III*b* rassemblent les résultats obtenus pour $\beta = -1,5$ et $\beta = -1$.

Tableau III*a*. — *Propriétés fondamentales en fonction de* $E_B - E_A$ ($\beta = -1$).

Composés	$E_B - E_A$	a^2	q_A	q_B	p_π	l_π
N_3^-	0,50	0,206	2,824	2,352	1,388	0,026
NO_2^+	— 0,08	0,257	3,028	1,944	1,413	0,01
CO_2	— 0,82	0,319	3,276	1,448	1,355	0,059
BO_2^-	— 1,39	0,360	3,440	1,120	1,275	0,139
PO_2^+	— 1,16	0,344	3,374	1,252	1,310	0,104
SiO_2	— 1,57	0,371	3,484	1,032	1,246	0,168
AlO_2^-	— 1,80	0,385	3,540	0,920	1,198	0,216
CS_2	0	0,250	3,000	2,000	1,414	0,000
P_3^-	0,37	0,216	2,864	2,272	1,400	0,014
PS_2^+	— 0,25	0,272	3,088	1,824	1,409	0,005
SiS_2	— 0,56	0,299	3,204	1,592	1,384	0,030
$SiSe_2$	— 0,44	0,288	3,152	1,690	1,395	0,019

Tableau III*b*. — *Propriétés fondamentales en fonction de* $E_A - E_B$ ($\beta = 1,5$).

Composés	$E_B - E_A$	a^2	q_A	q_B	p_π	l_π
N_3^-	0,57	0,217	2,868	2,264	1,398	0,016
NO_2^+	— 0,09	0,256	3,024	1,952	1,414	0,000
CO_2	— 0,855	0,299	3,196	1,608	1,380	0,034
BO_2^-	— 1,50	0,333	3,333	1,333	1,333	0,081
PO_2^+	— 1,24	0,320	3,280	1,440	1,352	0,062
SiO_2	— 1,67	0,342	3,368	1,264	1,318	0,096
AlO_2^-	— 1,88	0,351	3,404	1,192	1,296	0,118
CS_2	0	0,250	3,000	2,000	1,414	0,000
P_3^-	0,38	0,227	2,908	2,184	1,407	0,007
PS_2^+	— 0,28	0,266	3,061	1,872	1,410	0,004
SiS_2	— 0,60	0,285	3,140	1,720	1,397	0,017
$SiSe_2$	— 0,48	0,278	3,112	1,776	1,401	0,013

1. **Classement des molécules en fonction des différences d'électronégativité vraies $E_A - E_B$.** — On peut maintenant classer les différentes molécules étudiées en fonction $E_A - E_B$. Ce genre de classification avait déjà été introduit par R. Mulliken (12). L'ordre trouvé AlO_2^-, SiO_2, BO_2^-, PO_2^+ ; CO_2, SiS_2, PS_2^+, NO_2^+, CS_2, P_3^-, N_3^-, est conforme (à l'inversion de CS_2 et NO_2^+ près aux résultats de cet auteur.

Remarque. — L'ordre de grandeur de $E_A - E_B$ est une indication de la validité des calculs. Les conclusions que l'on en tire sont d'autant plus valables que $|E_A - E_B|$ est plus faible (*). Il faut donc se méfier des conclusions hâtives pour PO_2^+ et surtout pour BO_2^-, SiO_2 et AlO_2^-.

2. **Charges en électrons π des atomes A et B en fonction de $E_A - E_B$.** — Ayant obtenu graphiquement les valeurs de a^2, on calcule les charges q_A et q_B des atomes A et B des molécules A — B — A par les expressions 5*a* et 5*b*.

Les résultats sont indiqués dans les colonnes 3 et 4 des tableaux III*a* et III*b*.

Les électrons π tendent à se répartir uniformément sur les 3 atomes lorsque $E_B - E_A$ croît en valeur algébrique dans le domaine d'existence des molécules étudiées. Ils sont chassés vers les atomes externes lorsque $E_B - E_A$ tend vers zéro.

Fortement concentrés sur O_1 et O_2 dans AlO_2^-, les électrons sont répartis presque uniformément sur les trois azotes de N_3^-.

3. **Ordres de liaison (Bond Orders).** — L'ordre de liaison, tel qu'il a été défini par C. A. Coulson (3), prolonge, dans la nouvelle chimie, les anciennes notions de liaison simples doubles et triples. De nombreuses propriétés physiques (distances interatomiques, constantes de force de vibration, énergies de liaison) lui sont liées.

Pour une liaison entre deux atomes l et m comportant i électrons π et des orbitales liantes de forme :

$$\varphi = \sum_l a_l \psi_l \tag{7}$$

l'ordre de liaison mobile est donné par la relation :

$$p_{lm} = \sum_i a_l a_m.$$

Ici, φ correspond à l'équation (9*a*) et l'on a 4 électrons π liants. Donc :

$$p = 4ab. \tag{8}$$

Le calcul conduit aux résultats des colonnes 5 des tableaux III*a* et III*b* reproduits sur la figure 3. Cette figure indique un ordre maximum de liaison :

$$p_{\max} = \sqrt{2} \qquad \text{pour} \qquad E_A - E_B = 0.$$

Dans les isostères triatomiques à 16 électrons périphériques, les ordres de liaison croissent lorsque

(*) Communication de M. le Professeur C. A. Coulson.

$E_A - E_B$ *tend vers zéro et passent alors par un maximum*

$$p = \sqrt{2}; \qquad N = 1 + \sqrt{2}.$$

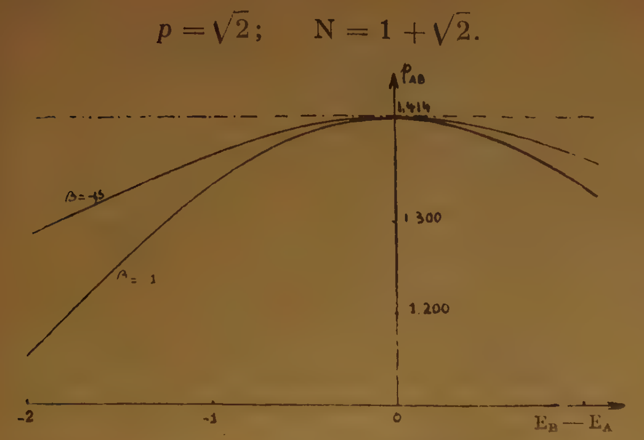


Fig. 3. — Ordres de liaison en fonction de $E_A - E_B$.

4. **Valence libre (Free Valence Number).** — La valence libre telle qu'elle a été définie par C. A. Coulson [4] pour le carbone, est égale à la différence entre l'ordre de liaison total maximum et l'ordre de liaison total réel. (Cette notion a été généralisée par W. E. Moffitt et utilisée par A. et D. Laforgue [11]).

On peut dire qu'elle représente la tendance d'une molécule à se comporter comme un radical libre. On écrit :

(9) $$l = N_{max} - N_r.$$

Ce qui, dans notre cas, se réduit à :

$$l = p_{max} - p$$

Avec

$$p_{max} = \sqrt{2}.$$

La dernière colonne des tableaux III*a* et III*b* nous indiquent que :

La valence libre croît avec la valeur absolue de $E_A - E_B$, *elle est nulle pour* $E_A - E_B = 0$.

Propriétés structurales. Distances interatomiques. Constantes de force de vibration. Énergies de liaison.

De nombreux auteurs (W. Gordy, Bernstein, Kavanau, etc...) ont établi des relations empiriques permettant de relier ces propriétés aux électronégativités vraies des atomes au sein de la molécule et aux ordres de liaison. Les trois mémoires de W. Gordy [8] présentent une cohésion suffisante pour qu'on s'en soit tenu à une application stricte de ses conclusions. La comparaison des calculs et de l'expérience permet la critique des hypothèses initiales de travail.

1. **Distances interatomiques.** — W. Gordy (*loc. cit.*) a relié les distances interatomiques aux ordres de liaison par la relation simple :

(10) $$N = aR^{-2} + b.$$

où

— N est l'ordre de liaison total $1 + p$.

— R est la distance interatomique.

où a et b, constantes caractéristiques d'une paire d'atomes donnés au sein d'une molécule donnée, sont à la fois fonction des distances interatomiques de covalence normale et des électronégativités propres des atomes au sein des molécules.

Pour les molécules A — B — A, ce calcul s'effectue à l'aide des ordres de liaison p_{AB} et des électronégativités vraies E_A et E_B.

Tableau IV. — *Distances interatomiques.*

Composés	Gordy (calc.)	Diffraction	Spectroscopie
N_3^-	$1{,}16_2$ Å	$1{,}165 \pm 0{,}02$ (*a*) $1{,}15 \pm 0{,}02$ (*b*)	1,16 Å (*a'*)
NO_2^+	$1{,}15_2$ Å	1,15 (*c*)	1,15 Å (*c'*)
CO_2	$1{,}16_4$ Å	$1{,}16 \pm 0{,}02$ (*d*)	1,17 (*d'*)
BO_2^-	$1{,}22_8$ Å	1,33 1,38 } (*e*)	1,385 (*e'*) 1,371 (*e''*)
CS_2	$1{,}54_0$ Å	$1{,}54 \pm 0{,}03$ (*f*)	
PO_2	$1{,}50_8$ Å		
SiO_2	$1{,}59_2$	1,60 (*g*)	
AlO_2^-	$1{,}65_6$		
P_3^-	$1{,}94_3$		
PS_2^+	$1{,}93_2$		
SiS_2	$1{,}95_7$		
$SiSe_2$	$2{,}10_4$		

(*a*) L. K. Frevel. — *Z. Krist*, **94**, 197 (1936).
(*b*) S. B. Hendricks et L. Pauling. — *J. A. C. S.*, **47**, 2905 (1925).
(*c*) Grison (N_2O_5). — *Acta Cristallogr.*, **3**, 290 (1950).
(*d*) W. V. Houston et G. M. Lewis. — *Phys. Rev.*, **38**, 1827 (1931).
(*e*) W. H. Zachariasen. — *J. Chem. Phys.*, **5**, 919 (1937). pour le cristal trimère cyclique de métaborate de potassium.
(*f*) P. C. Cross et L. O. Brockway. — *J. Chem. Phys.*, **3**, 821 (1935).
(*g*) L. Pauling « The Chemical Bond ». — Ordre de grandeur des liaisons Si — O des silicates et de la silice cristal.
(*a'*) Potentiel de Glockler et règle de Badger appliqués aux données de Lecomte. — *Bull. Soc. Chim.*, **12**, 581 (1945).
(*c'*) Loi $k = 5{,}863.10^{-2}\ \mu\omega^2$ et règle de Badger appliquées à la fréquence Raman $\nu^1 = 1400\ cm^{-1}$.
(*d'*) Potentiel de Glockler et règle de Badger appliqués aux données de A. Adel et D. Dennison. — *Phys. Rev.*, **44**, 99 (1933).
(*e'*) Règle de Badger appliquée aux données de : V. R. Nielsen et N. E. Ward. — *J. Chem. Phys.*, **5**, 201 (1937).
(*e''*) Règles de Badger et de Glockler appliquées aux fréquences de Nielsen et de J. Ghosh et S. K. Das. — *J. Phys. Chem.*, **36**, 586 (1932), en considérant l'ion BO_2^- triangulaire.

Le tableau IV donne les résultats des calculs pour $\beta = -1{,}5$ dans la colonne 1 ; dans la colonne 2, sont donnés les résultats expérimentaux de diffraction électronique et de rayons X, dans la colonne 3, les résultats expérimentaux basés sur la spectroscopie de vibration (*).

L'accord est très bon entre l'expérience et la théorie tant que $E_A - E_B$ est faible en valeur absolue. L'écart qui se manifeste pour BO_2^- est un des premiers échecs de la représentation linéaire de BO_2^-. Il se répercute certainement sur AlO_2^- et SiO_2 pour lequel l'accord est sans doute fortuit, donc

Le calcul des distances interatomiques confirme le schéma adopté, lorsque $X_A - X_B$ *est faible.* Il donne des résultats anormaux pour BO_2^-.

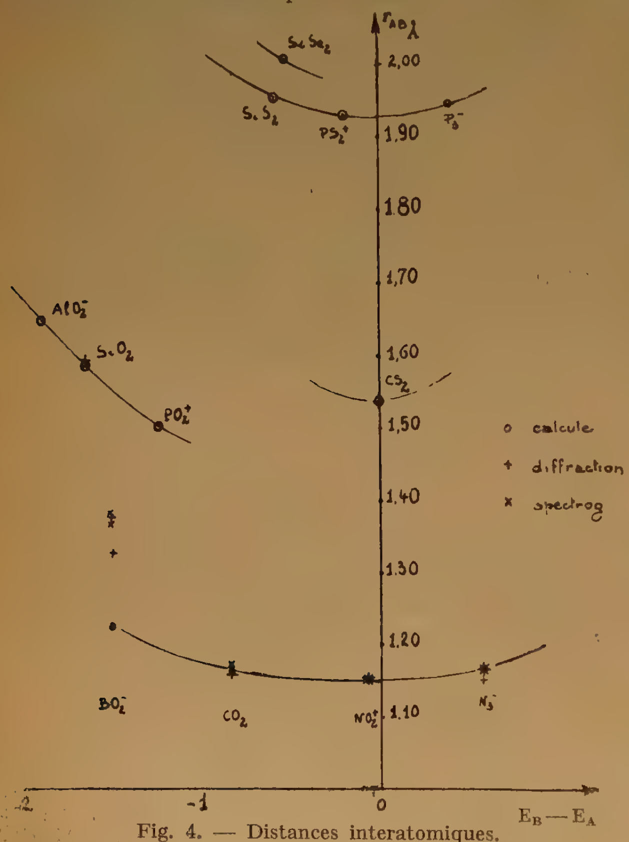


Fig. 4. — Distances interatomiques.

Remarque. — Les courbes $R = f(x)$ permettent une classification en séries moléculaires. Dans ces séries, les distances interatomiques passent par un minimum pour $E_B = E_A$. On a successivement :

I. — Combinaison d'atomes A et B de la première ligne de la classification périodique :

BO_2^- CO_2 NO_2^+ N_3^-.

(*) Voir calcul des constantes des forces de vibrations.

II. — A première ligne B, deuxième ligne :

AlO_2^- SiO_2 PO_2^+.

III. — A deuxième ligne B, première ligne :

CS_2.

IV. — A deuxième ligne B, deuxième ligne :

SiS_2 PS_2^+ P_3.

V. — A troisième ligne B, deuxième ligne :

$SiSe_2$.

2. Energies de liaison. Valeurs expérimentales de β. Energies de dissociation D de la réaction A — B — A → AB + A et énergies de dissociation dues à la rupture de liaisons π. — Pour le calcul empirique de ces valeurs W. Gordy utilise la relation de C. A. Coulson.

$$E = pE_2 + (1 - p)E_1 \tag{11}$$

où E représente l'énergie totale de liaison, et où E_1 et E_2 sont les énergies totales des liaisons simples et doubles.

Comme W. Gordy, nous nous sommes servis des données thermochimiques rassemblées par Syrkin (18). Ces données étant les plus nombreuses qui aient été rassemblées par un auteur, ceci donne une certaine homogénéité aux résultats. Le tableau V et la figure (5) rassemblent les résultats.

Tableau V. — *Energies des liaisons* AB.

Composés	Liaison simple	Double	Totale	π
CO_2	75 kcal/mole	142	169	94
NO_2^+	61	108	128	67
N_3^-	27	80	101	74

La courbe II a été tracée par analogie avec les courbes de distances interatomiques, ordres de liaison, etc...

L'énergie de dissociation varie de façon uniforme et continue avec $E_A - E_B$. *Elle décroît lorsque* $E_A - E_B$ *croît en valeur algébrique. L'énergie de liaison due aux électrons π (énergie d'ouverture de la double liaison en chimie classique) passe par un maximum pour* $E_A - E_B$.

Valeurs expérimentales de β : d'après Coulson :

$$E = 2p_{AB}\beta \tag{12}$$

Sans chercher la valeur exacte de β, ce qui serait illusoire, on peut néanmoins chercher son ordre de

grandeur. En première approximation : $p_{AB} \simeq \sqrt{2}$. Ceci conduit au tableau VI.

TABLEAU VI. — *Valeurs de* β.

Composé	CO_2	NO_2^+	N_3^-
— β eV.	1,43	1,07	1,17

On retrouve ainsi des valeurs de β en bon accord avec celles que l'on a choisies initialement. La variation *des ordres de grandeurs* de β permet d'apporter aux différentes conclusions précédentes des correctifs d'ailleurs très faibles.

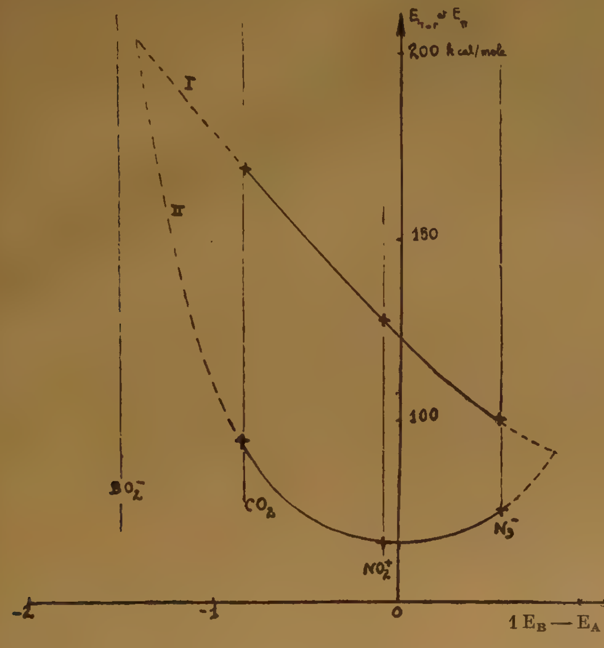


Fig. 5.
(I) Variation de l'énergie de liaison totale.
(II) Variation de l'énergie de liaison π.

3. **Constantes de force de vibration.** — Les propriétés précédentes permettent une interprétation de la réactivité des molécules étudiées dans le cadre de la théorie d'INGOLD et LAPWORTH. Cependant, si l'on préfère appliquer à cette étude la méthode semi-empirique d'EYRING, il faut connaître les courbes de Morse de la molécule. Ces courbes sont déterminées par la distance interatomique moyenne des deux atomes d'une liaison, l'énergie de dissociation que nous connaissons maintenant et enfin par la constante de force de vibration. Cette constante de force été reliée aux ordres de liaison, aux électronégativités vraies et aux distances interatomiques par la relation :

$$(13) \quad k_e = [1{,}67N(x_A x_B/d^2)^{3/4} + 0{,}10] \text{ dynes cm}\cdot 10^{-5}$$

due encore à W. GORDY (*).

Le tableau VII donne les résultats de ces calculs dans la première ligne. Dans la seconde sont reproduites les constantes calculées par la méthode de G. GLOCKLER et J. Y. TUNG [18] basée sur l'emploi d'un potentiel de vibration de forme :

$$(14) \quad 2V = C_1\Delta_{21}^2 + C_1'\Delta_{31}^2 + C_2 r_{21} r_{31}\Delta\alpha^2 + 2C_3 r_{12}\Delta\alpha\Delta_{12} + C_3'\cdot r_{31}\cdot\Delta\alpha\cdot\Delta_{31} + 2C_4\cdot\Delta_{21}\cdot\Delta_{31}$$

applicable aux molécules triatomiques ou Δ_{21} et Δ_{31} sont de petits déplacements dans la direction de liaison et $\Delta\alpha$ un petit déplacement angulaire. Pour les molécules symétriques $C_1 = C'_1 = ke$.

Dans la troisième ligne sont rapportés les *ke* obtenus par la règle de BADGER [1]

$$(15) \quad re = \left(\frac{C_i}{ke}\right)^{1/3} + di$$

Le potentiel de GLOCKLER étant de la forme indiquée par BADGER les résultats doivent se recouper.

La figure 6 reproduit ce tableau.

TABLEAU VII. — *Constantes de force de vibration.*

Composés	BO_2^-	CO_2	NO_2^+	N_3^-	CS_2
ke cal. GORDY	11,6 (*a*)	14,86	18,17	16,68	7,37
ke GLOCKLER	5,60 (*b*)	15,34 (*e*)		16,13 (*f*)	7,467
ke BADGER	10,8 (*a*) 5,40 (*c*)	16,75	17,39	16,13	7,08
ke divers	5,27 (*d*)		17,39 (*f*)		

(*a*) Pour les distances interatomiques calculées.
(*b*) En utilisant $v_1 = 780$ de NIELSEN et WARD et $v_3 = 1403$ de GHOSH et DAS et $\alpha = 123°304$ de ZACHARIASEN.
(*c*) En prenant : $re = 1{,}38$ Å.
(*d*) Valeur indiquée par NIELSEN et WARD.
(*e*) A. ADEL et D. DENNISON. — *Phys. Rev.*, **44**, 99 (1933).
(*f*) Vibration $ke = 5{,}863\ 10^{-2}\ \mu\omega^2$ dynes cm. avec $v^1 = 1400$ cm^{-1}
(*g*) LECOMTE. — *Bull. Soc. Chim.*, **12**, 581 (1945).

L'accord est bon entre la théorie et l'expérience pour CO_2, NO_2^+, N_3^- et CS_2 ; le désaccord est formel dans le cas de BO_2^- si l'on accepte la valeur calculée de r_{AB}. Ceci rejette définitivement la forme linéaire de CO_2. La seule image que l'on puisse suggérer alors pour BO_2^- s'il existe à l'état monomère ne peut être que triangulaire. Pour cette raison, nous avons cherché à calculer la constante *ke* en admettant que les deux raies observées par GHOSH

(*) Il a fallu se servir des électronégativités de W. GORDY légèrement différentes du nôtre.

et DAS et la raie unique observée par NIELSEN et WARD existaient réellement toutes les trois dans le spectre RAMAN et nous avons pris comme angle l'angle indiqué par ZACHARIASEN pour le trimère de métaborate de potassium. Le résultat obtenu est très acceptable.

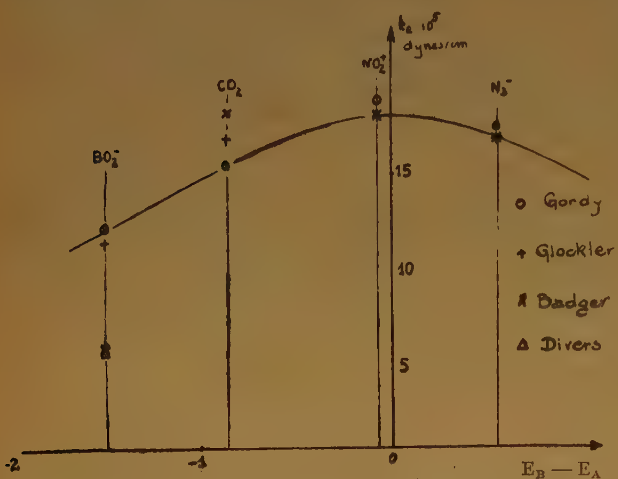


Fig. 6. — Constantes de forces de vibration.

CONCLUSIONS : REPRÉSENTATION ET RÉACTIVITÉ DE CO_2 ET DE SES ISOSTÈRES

1. Représentation de CO_2 et de ses isostères. — Le tableau VIII donne un résumé de la représentation de ces composés. SiO_2, AlO_2^- et BO_2^-, de structure angulaire, n'y sont pas portés ; ils feront l'objet d'une mention spéciale. Pour chaque molécule, on a porté, en dessus de chaque atome constituant sa charge donnée dans les relations (14) par $A - \sigma_A - 4a^2 - 2$ pour un atome A et $B - \sigma_B - 4b^2$ pour un atome B. En dessus de la liaison A-B est indiqué son ordre, et, en dessous, successivement, la valence libre, la distance interatomique, la constante de force de vibration, l'énergie totale de liaison et l'énergie de liaison π.

En 1935, R. S. MULLIKEN (12) avait étudié les polarités de ces différents composés, et, plus particulièrement, celles de N_3^-, CS_2, NO_2^+ et CO_2. Il est intéressant de comparer ses résultats aux nôtres.

Anion N_3^- de l'acide azothydrique :

	Ce mémoire	R. S. MULLIKEN
Polarités :	— 0,868 + 0,736 — 0,868 N——N——N	— 0,5 0 — 0,5 N—N—N

Par ailleurs, dans sa classification des isostères en fonction des coefficients a et b des fonctions LCAO, MULLIKEN donne la même place à N_3^- que nous dans notre classification en fonction des électronégativités vraies.

Molécule CS_2 et cation Nitronium NO_2^+ :

	Ce mémoire	R. S. MULLIKEN
Polarités :	0,00 0,00 0,00 S——C——S	0 0 0 S—C—S
	— 0,024 + 1,048 — 0,024 O——N——O	0 + 1 0 O—N—O

Il y a accord entre les deux mémoires : cependant, dans notre classification CS_2 et NO_2^+ sont inversés par rapport à la position qu'ils avaient dans la classification de MULLIKEN. Dans le mémoire présent cette position dépend du choix des électronégativités des atomes neutres, or ce choix est conforme à toutes les échelles d'électronégativités existantes.

Molécule CO_2 :

	Ce mémoire	R. S. MULLIKEN
Polarités :	— 0,196 + 0,392 — 0,196 O——C——O	— 0,5 + 1 — 0,5 O—C—O

Comme dans le cas de N_3^- il y a désaccord ; cependant, dans les deux mémoires CO_2 est à la même place de la classification.

Ces résultats tendent à montrer que les calculs simplifiés de R. S. MULLIKEN surestiment les effets perturbateurs, tout en indiquant bien le sens des perturbations.

Il faut chercher à expliquer ces résultats.

Dans ses calculs R. S. MULLIKEN a utilisé comme expression fondamentale de la charge ionique apparaissant sur un atome A d'une molécule diatomique AB :

$$(16) \quad Q_A = - Q_B = \frac{P_A - P_B}{3} - \frac{(P_A - P_B)^3}{48} + \cdots$$

approximation de :

$$(17) \quad Q_A = - Q_B = \frac{\delta}{\beta} - \frac{1}{2}(1 - S^2)\frac{\delta^3}{\beta^3} + \cdots$$

L'expression (16) provient de la référence (15).

$P_A - P_B$ y est la différence des électronégativités de PAULING. L'expression (17) provient du paragraphe 16 de la référence (13).

où
$$\delta = \frac{1}{2}(\alpha_A - \alpha_B).$$

On voit que ceci revient à poser :

α intégrale coulombienne égale aux électronégativités.

β intégrale d'échange égale à 1,5.

Il y a donc identité entre les paramètres utilisés par R. S. MULLIKEN et les nôtres.

Mais alors que les calculs de charges ne sont appliqués par nous qu'aux électrons π de liaisons, R. S. MULLIKEN les a appliqués indifféremment, aux liaisons σ et aux liaisons π qu'il a *localisées*.

Tableau VIII

N_3^-

— 0,868	+ 0,736	— 0,868
↓1,398	↓ 1,398	↓
N	N	N

l = 0,016
re = 1,166 Å
ke = 16,13 10^{-5} dy/cm
Etot. = 101 kcal/mole
E = 74 » »

NO^+

— 0,024	+ 1,048	— 0,024
↓1,414	↓1,414	↓
O	N	O

l = 0,000
re = 1,153 Å
ke = 17,4 10^{-5} dy/cm
Etot. = 128 kcal/mole
E = 67 » »

CO_2

— 0,196	+ 0,392	— 0,196
↓ 1,380	↓ 1,380	↓
O	C	O

l = 0,034
re = 1,164 Å
ke = 15,4 10^{-5} dyn/cm
Etot. = 169 kcal/mole
E = 94 » »

PO_2^+

— 0,280	+ 1,560	— 0,280
↓1,352	↓1,352	↓
O	P	O

l = 0,062

CS_2

0,000	0,000	0,000
↓1,414	↓1,414	↓
S	C	S

l = 0,000
re = 1,54 Å
ke = 7,40 10^{-5} dyn/cm

P_3^-

— 0,908	+ 0,816	— 0,908
↓1,407	↓	↓
P	P	P

l = 0,07

PS_2^+

— 0,064	+ 1,128	— 0,064
↓1,410	↓	↓
S	P	S

l = 0,004

SiS_2

— 0,140	+ 0,280	— 0,140
↓1,397	↓	↓
S	Si	S

l = 0,017

$SiSe_2$

— 0,112	+ 0,224	— 0,112
↓ 1,401	↓	↓
Se	Si	Se

l = 0,013

Discutons ces deux études :

Il faut remarquer que R. S. Mulliken a utilisé un calcul valable pour des électrons π indifféremment à des électrons π et σ. Or, on sait que les électrons g sont beaucoup plus mobiles que les σ. Si on identifie, dans leur comportement, les π et les σ, il y aura apparition de charges beaucoup trop élevées.

Nous avons, par contre, utilisé une approximation où seuls sont considérés les électrons π.

On peut objecter que les charges obtenues doivent être trop faibles puisqu'il n'y a plus de polarité σ ; en réalité, si notre étude LCAO avait été exacte, la self consistance du champ dans lequel se mettent les électrons aurait fait apparaître cette polarisation.

Cependant, il faut remarquer que les études LCAO conduisent, très généralement, à une surestimation des polarités et que les paramètres choisis, dans presque tous les calculs existants, sont des valeurs empiriques applicables aux électrons π, les électrons constituant un squelette sans polarité. On peut donc en conclure que *notre approximation est plus voisine de la réalité que ne l'était celle de* R. S. Mulliken, *qui indique, cependant, très bien le sens des perturbations, mais, en les exagérant.*

Cas particulier de BO_2^-. — On a vu que BO_2^- était sûrement angulaire et que sa distance interatomique devait être de l'ordre de 1,36 Å. Ceci correspond à $p_{AB} = 0,7$, liaison plus voisine d'une liaison double que d'une liaison simple. Ceci conduit à choisir au lieu du squelette *sp* de CO_2 un squelette sp_2 comme celui de CO_3^- et de NO_3^-. En parallèle, avec la figure 1, on obtient la figure suivante (fig. 7).

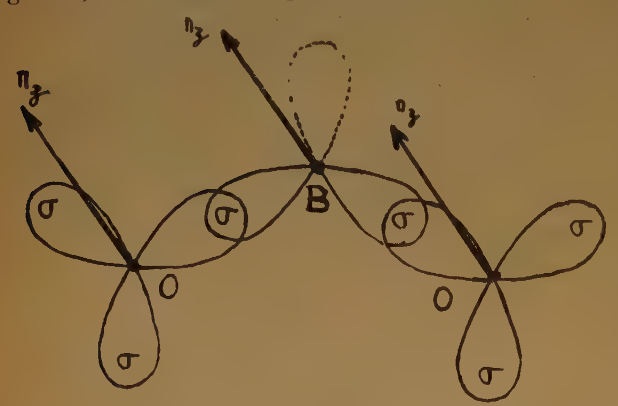


Fig. 7. — Structure possible de l'ion métaborate.

Si l'on place 2 électrons sur chaque liaison σ et deux électrons sur chaque orbitale atomique, localisée, on aura 14 électrons σ il restera deux électrons π, l'ordre p_{AB} sera de l'ordre de 0,3. Si, par contre, on n'a que 12 électrons σ libérant ainsi l'orbitale non liée de l'atome de Bore, on voit que l'ordre de liaison π va être voisin de 0,7 satisfaisant ainsi au calcul des distances interatomiques et des constantes de force. Mais l'ion sera particulièrement polymérisable par l'orbitale σ libre de Bore. On peut donc douter sérieusement de la possibilité d'existence de l'ion métaborate monomère libre.

Il en sera évidemment de même pour l'ion AlO_2^- métaaluminate. La silice SiO_2 sera elle aussi un polymère (fig. 8*a* et 8*b*).

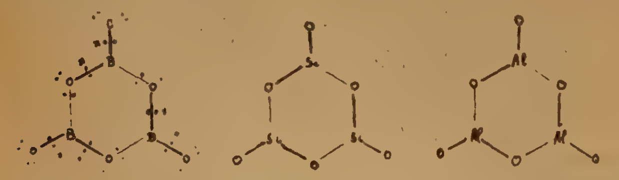


Fig. 8. — Trimères des ions métaborate et métaaluminate.
. électrons σ.
X électrons π.

2. **La réactivité.** — Les données précédentes permettent une interprétation de la réactivité des isostères à 16 électrons périphériques dans le cadre de la théorie d'INGOLD et LAPWOTRH (9). Les données statiques sur une molécule permettent d'indiquer la tendance de cette molécule à produire une réaction donnée. Elles indiquent l'aspect initial de la réaction. On peut classer les molécules étudiées par ordre de réactivité pour différents types de réaction. Cependant, il est impossible de prédire avec sûreté si telle molécule qui a une forte tendance à participer par exemple à une réaction ionique et à voir s'ouvrir une de ses liaisons, préférera l'un ou l'autre de ces types de réaction. C'est ainsi qu'*a priori* NO_2^+ a une forte tendance à ouvrir ses doubles liaisons et une forte tendance à participer en tant qu'électrophyle, à des réactions d'ions. Cependant, seule, l'expérience peut apprendre que c'est la deuxième réaction qui se produit.

Les composés étudiés sont présentés par ordre de réactivité décroissante sous les rubriques les plus caractéristiques.

a) *Corps susceptibles d'abandonner un atome réaction :*

$$ABA \rightarrow AB + A,$$

réactions de destruction ou de substitution. L'ordre est donné par la courbe des énergies totales de liaison valable seulement lorsque A et B sont de la première ligne.

Ordre. N_3^- NO_2^+ CO_2 BO_2^-.

b) *Corps susceptibles d'une ouverture de liaison.*

$$A = B = A \rightarrow A = B - A.$$

Ordre donné par la courbe des énergies de liaison E et par la grandeur décroissante des ordres de liaison.

NO_2^+ CS^2 N_3^- CO_2 BO_2^-.

c) *Corps susceptibles d'attaquer positivement une molécule* (corps électrophyles).

Ordre donné par les charges ioniques dominantes :

NO_2^+ CO_2.

(Agent de la nitration).

d) *Corps susceptibles d'attaquer négativement une molécule* (corps nucléophyles).

N_3^- BO_2^- CO_2.

(Fixation du groupement N_3).

e) *Polymérisabilité* : Ordre donné par la valence libre :

AlO_2^-, SiO_2, BO_2^-...

REMARQUE. — La méthode d'EYRING (22) de construction des surfaces d'énergie potentielle permet le

calcul des énergies d'activation lorsqu'on connaît les courbes potentiel-distance de chaque couple d'atomes d'une réaction donnée. Ces courbes sont de trois types suivant que la réaction est radicalaire, ionique ou du type molécule-ion. Elles sont calculables à l'aide des résultats précédemment exposés. Mais il ne faut pas oublier si l'on étudie des réactions en milieu liquide que les particularités propres à ce milieu rendent généralement inapplicables ces calculs.

Résumé. — L'étude des isostères de CO_2 et NO_2^+ par la méthode dite « L. C. A. O. « permet de confirmer les structures linéaires de CO_2, NO_2^+, N_3^-, CS_2. Elle indique, par contre, que AlO_2^-, BO_2^- et SiO_2 ne peuvent être qu'angulaires et n'existent sans doute pas à l'état monomère.

Les propriétés physiques calculées et observées sont en excellent accord pour CO_2, NO_2^+, N_3 et CS_2. La réactivité prédite est conforme à l'expérience.

On montre, à plusieurs reprises, que les valeurs choisies pour le paramètre β sont acceptables.

Institut du Génie chimique,
Toulouse.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Badger (R. M.). — *J. Chem. Phys.*, **5**, 710 (1935).
(2) Coulson (C. A.). — *Quart. Rev. Chem. Soc.*, **1**, 144 (1947).
(3) Coulson (C. A.). — *Proc. Roy. Soc.*, A**169**, 413 (1939).
(4) Coulson (C. A.). — *J. Chimie Physique*, **45**, 243 (1948).
(5) Daudel (R.) et Bellugue (J.). — *Revue Scientifique*, **84**, (9), 541 (1946).
(6) Daudel (R.) et (P.). — *J. de Physique*, **7**, 12 (1946).
(7) Glokler (G.) et Tung (J. Y.). — *J. Chem. Phys.*, **13**, 388 (1945).
(8) Gordy (W.). — *J. Chem. Phys.*, **14**, 305 (1946) ; **15**, 81 (1947) ; **15**, 305 (1947).
(9) Ingold (C. K.) voir p. ex. « Les Réactions de la Chimie Organique », Hermann (1948).
(10) Laforgue (A.). — *J. Chimie Physique*, **46**, 568 (1949).
(11) Laforgue (A.) et Laforgue-Kantzer (D.). — *C. R.*, **228**, 1735 (1949).
(12) Mulliken (R. S.). — *J. Chem. Phys.*, **3**, 720 (1935).
(13) Mulliken (R. S.). — *J. Chimie Physique*, **46**, 497 (1949) ; **46**, 675 (1949).
(14) Mulliken (R. S.), Rieke (C. A.), Brown. — *J. A. C. S.*, **63**, 41 (1941).
(15) Mulliken (R. S.). — *J. Chem. Phys.*, **3**, 573 (1935) ; **3**, 586 (1935).
(16) Pearson (R.). — *J. Chem. Phys.*, **17**, 969 (1949).
(17) Pauling (L.). — *The Chemical Bond.*
(18) Syrkin. — *J. Chem. Phys.*, U. S. S. R., **17**, 347 (1943).
(19) Wheland (G. W.). — *J. A. C. S.*, **63**, 2025 (1941).
(20) Wheland (G. W.). — *J. A. C. S.*, **64**, 900 (1942).
(21) Wheland (G. W.). — *J. Chem. Phys.*, **2**, 474 (1934).
(22) *The Theory of Rate Processes* Glasstone, Laidler et Eyring (McGraw Hill Co, 1942).

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES MESURES DE CONDUCTIVITÉ DANS L'ÉLECTROPHORÈSE DES PROTÉINES

MESURES D'ÉLECTROPHORÈSE PAR POTENTIOMÉTRIE

par Jean VERGNOLLE

Manuscrit reçu le 25/4/51

SOMMAIRE

Le but de ces travaux a été, tout d'abord, la détermination de la conductivité — et, partant, du gradient de potentiel — à chaque niveau d'une cellule d'Électrophorèse (méthode de Tiselius), pour atteindre les mobilités réelles des différents ions protéiques séparés, puis d'obtenir des diagrammes conductimétriques offrant un pouvoir de résolution suffisant et une interprétation commode, pour pouvoir repérer chaque constituant et évaluer, si possible, sa concentration relative, à l'instar des diagrammes optiques.

TRAVAUX PRÉLIMINAIRES

Nous exposerons rapidement pour mémoire ces premiers travaux effectués avec un matériel primitif, et qui, s'ils pouvaient présenter un intérêt pour l'étude des sols simples, n'ont pu s'adapter à l'Électrophorèse des protéines, où les variations du gradient de potentiel auraient passé inaperçues, eu égard à la faible précision des mesures. C'est précisément cet écart entre les ordres de grandeur des quantités mesurées dans les deux cas qui constitue la différence essentielle entre les travaux de Clérin et de ses prédécesseurs, et les nôtres, malgré certaines analogies.

Dispositif expérimental. — La cellule était un simple tube en U en pyrex, muni d'une tubulure capillaire à sa partie inférieure, pour le remplissage, et de trois électrodes, sondes superposées A, B, et C en platine, scellées, argentées et chlorurées ; le courant électrique était appliqué à deux électrodes de cuivre, baignant dans une solution concentrée de sulfate de cuivre dans des vases à électrodes séparés. Les différences de potentiel aux bornes des sondes étaient mesurées avec un pont d'opposition classique.

Mesures. — L'appareil étant rempli d'une solution de chlorure de potassium centinormale, on introduisait par le tube inférieur des solutions de gélatine dans le KCl 0,01 N, à des concentrations comprises entre 0,1 et 0,4 %. Suivant à l'œil nu la montée du ménisque de gélatine sous les actions combinées du champ électrique et surtout du courant liquide, nous cherchions à mettre en évidence la discontinuité dans les variations des différences de potentiel aux bornes des sondes quand le ménisque passait au niveau de l'une d'elles.

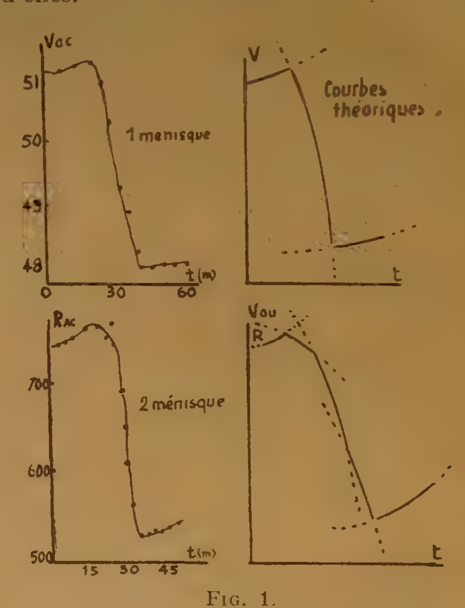


Fig. 1.

Les nombreuses courbes tracées, figurant les variations de V_{AB} et V_{AC} en fonction du temps, revêtent un aspect assez incohérent et non reproductible, auquel n'étaient pas étrangers les facteurs suivants : instabilité des électrodes, échauffement du liquide par effet Joule, entraînant des variations de conductivité, caractère diffus de la surface de séparation. La figure 1 montre, à titre d'exemple, deux courbes expérimentales, choisies parmi les meilleures ; paral-

lèlement, les courbes théoriques, auxquelles un calcul élémentaire assigne la forme d'hyperboles, sont données pour la comparaison.

Perfectionnements du dispositif primitif. — Délaissant les solutions dans le KCl, nous avons ensuite opéré sur des solutions tamponnées et dialysées de gélatine, et amélioré l'observation du ménisque par un éclairage plus judicieux. Pour réduire l'influence des variations de température, nous avons fait uniquement des mesures relatives et considéré le rapport $y = V_{AB}/V_{AC}$, règle que nous avons toujours suivie par la suite ; l'appareil fut placé dans un thermostat à eau, ce qui posa par ailleurs des problèmes d'isolement très ardus. Nos électrodes-sondes furent remplacées par des électrodes d'argent poreuses, plus grosses, dont les vases étaient reliés à la cellule par des tubes capillaires (cf. dispositif de MUCKERJEE).

Enfin nous insisterons sur l'avantage présenté par un tube capillaire d'aspiration pour obtenir une surface de séparation extrêmement nette (cf. SVENSSON), pouvant soutenir facilement la comparaison avec celles obtenues par glissement de deux plans rodés, comme l'attestent les diagrammes optiques ; nous utilisons toujours ce procédé, qui permet de reconstituer autant de fois qu'il est besoin un ménisque de départ.

Résultats et conclusions. — Toutes ces améliorations nous ont conduit à des mesures dont la précision

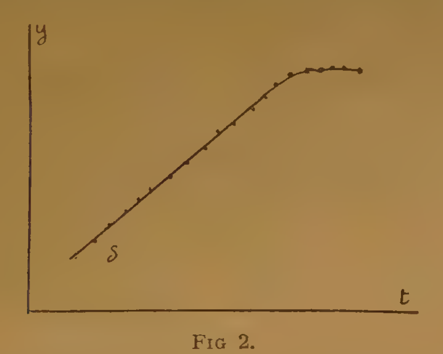


FIG 2.

eut été suffisante pour l'étude de colloïdes simples, ainsi que le montre la courbe ci-contre, qui se rapporte au passage d'un ménisque de gélatine au niveau d'une sonde (se traduisant par un coude) ; mais ce montage, qui, sensible aux moindres fuites de courant dans le thermostat, s'avéra trop capricieux, présentait en outre un défaut théorique capital, en effet, les mesures en courant continu s'effectuaient sur des diagrammes en cours d'évolution, la séparation continuant à se poursuivre.

Ainsi, devant l'impossibilité de parvenir à un résultat intéressant, avons-nous abandonné cette méthode, et mis au point de nouveaux montages utilisant le courant alternatif.

MESURES POTENTIOMÉTRIQUES EN COURANT ALTERNATIF

Principe. — Au commencement des recherches dans cette nouvelle voie, les travaux de LAGERCRANTZ venaient de parvenir à notre connaissance ; c'est le faible pouvoir de résolution de ses électrodes, rendant la méthode inapplicable au repérage des ménisques sans le secours du diagramme optique, qui nous incita à conserver le principe des électrodes-sondes, dont la finesse, qui pouvait être très grande, fixait théoriquement la limite du pouvoir de résolution.

La séparation électrophorétique effectuée, le courant continu est coupé. La résistivité de la colonne

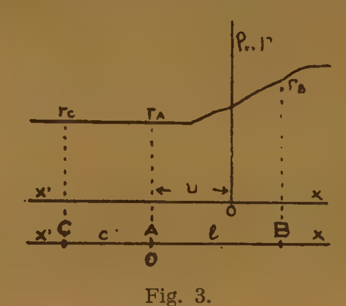


Fig. 3.

liquide, à laquelle est supposé lié un axe X'X, est une fonction ρ(X) que l'on se propose de déterminer. Le principe consiste essentiellement à mesurer, sous tension alternative, par une méthode d'opposition, la résistance de l colonne liquide prismatique comprise entre deux sondes, tout au long de laquelle les lignes de courant, parallèles, ont une configuration identique à celle des lignes du courant continu qui a servi à l'Électrophorèse.

Soit $x'x$ l'axe lié à la cellule, dont la section est s ; posons $\rho = rs$. La position de la colonne liquide est repérée par rapport aux sondes au moyen du paramètre u, vérifiant la relation

$$x = X + u.$$

La résistance de la colonne comprise entre les sondes A et B limitant deux sections droites est :

$$R_{AB} = \int_{-u}^{l-u} r dx ;$$

si la colonne se déplace de du, cette résistance s'accroît de

$$dR_{AB} = (r_A - r_B)du$$

donc,

$$\frac{dR_{AB}}{du} = (r_A - r_B).$$

Il s'agit alors de tracer la courbe $R_{AB}(u)$ en portant en ordonnées les valeurs trouvées de R_{AB} pour chaque position de la colonne, qui se déplace lentement sous l'influence d'une légère surpression hydrostatique ; la dérivation fournira r_A-r_B.

Si l'une des sondes est placée de telle façon qu'elle demeure constamment plongée dans une solution homogène tout au long des mesures, le tampon pur de la couche supérieure par exemple, l'un des termes r_A ou r_B sera constant et mesurable par des moyens classiques ; le second sera donc directement fourni par l'expérience.

Pratiquement, la cellule comporte trois sondes dont deux, A et C par exemple, remplissent la dernière condition ; soit donc :

$$R_{AC} = R_0 = cr_C = cr_A\,;$$

les mesures fournissant le rapport $y = \frac{R_{AB}}{R_{AC}}$,

on a :

$$r_B = r_A\left(1 - c\frac{dy}{du}\right),$$

Si la constante c n'est pas une grandeur physiquement mesurable, dans le cas où les lignes de courant ne seraient plus parallèles au niveau C, on peut toujours mesurer AB $= l$ et l'on a :

$$r_B = r_A\left(1 - \frac{l}{y_0}\frac{dy}{du}\right) \quad \text{ou} \quad \rho_B = \rho_A\left(1 - \frac{l}{y_0}\frac{dy}{du}\right).$$

y étant la valeur de y mesurée en milieu totalement homogène.

Première méthode

Dispositif expérimental. — Deux électrodes E et E', formées d'une boucle de platine platiné, créant dans la cellule un champ alternatif, les deux tensions V_{AB} et $V_R r_0$ sont successivement opposées à des différences de potentiel prélevées sur un potentiomètre, sur lequel débite en parallèle le générateur de courant alternatif. Un commutateur J permet d'équilibrer le pont en branchant l'entrée de l'amplificateur de zéro successivement sur A et sur B. On mesure donc :

$$\frac{R_{AE}}{R_{EE'}} = p_1, \quad \text{puis} \quad \frac{R_{BE}}{R_{EE'}} = p_2$$

d'où :

$$y = \frac{R_{AB}}{R_{AE}} = \frac{p_2 - p_1}{p_1}.$$

Un montage amélioré (fig. 4') a été utilisé par la suite : on ajuste la résistance de tarage Ta pour

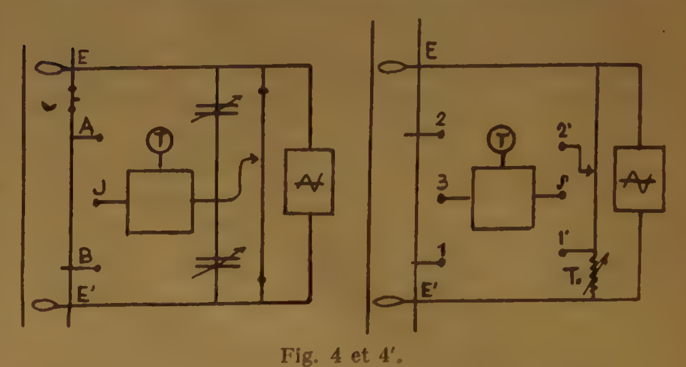


Fig. 4 et 4'.

obtenir un équilibre en position (1,1') des commutateurs ; lors de l'équilibrage en position (2,2'), on peut lire directement le rapport y sur le potentiomètre.

Les sondes sont approximativement placées de façon à rendre minima l'erreur sur y.

L'expérience ayant montré que la latitude d'indétermination de la position d'équilibre du curseur du potentiomètre était pratiquement égale à une constante δp, on peut écrire, en admettant provisoirement pour ce calcul que $\frac{r_1}{r_2} = \alpha = C^{te}$,

$$|\delta y| = \left|\frac{\delta p}{p_1}\right| + \left|\frac{p_1 + (p_2 - p_1)}{p_1^2}\right| |\delta p| = \frac{p_1 + p_2}{p_1^2} |\delta p|\,;$$

L'erreur relative sur y a donc pour expression :

$$\left|\frac{\delta y}{y}\right| = \frac{p_1 + p_2}{p_1(p_2 - p_1)} |\delta p| = \frac{1 + \alpha}{p_2\alpha(1 - \alpha)} |\delta p|\,;$$

elle atteint son minimum quand

$$\frac{\partial\left(\left|\frac{\delta y}{y}\right| \Big/ |\delta p|\right)}{\partial \alpha} = 0, \quad \text{soit} \quad \alpha = \sqrt{2} - 1\,;$$

ce minimum est d'autant plus petit que p^2 est plus grand ; ainsi, on doit disposer la sonde B aussi près que possible de E', dans la mesure où l'on peut être sûr que les lignes de courant issues de E' auront atteint leur configuration parallèle au niveau B. Par ailleurs, α doit être voisin de 0,4 ; la distance AB devant être légèrement supérieure à l'étalement admissible d'un ensemble de ménisques séparés, les positions des électrodes sont donc déterminées.

Réalisation pratique. — Notre thermostat fut placé

sur l'appareil du Centre d'Électrophorèse, afin de suivre optiquement les phénomènes par la méthode de Philpot-Svensson, malgré la qualité optique très médiocre de la cellule, en verre soufflé de section cylindrique. Il y avait théoriquement possibilité de faire des séparations par électrophorèse, mais dans de très mauvaises conditions, sans réfrigération ni stabilisation de température ; l'eau de la cuve était simplement agitée par de l'air comprimé, et la température était sensiblement celle du laboratoire.

Les rapports p étaient déterminés sur un potentiomètre Leeds et Northrup de 6 ohms.

Malheureusement, l'impédance de sortie du générateur basse-fréquence était beaucoup plus considérable, et l'onde, affectée d'une très grosse distorsion harmonique. Le minimum à l'équilibre, décelé par un casque branché à la sortie de l'amplificateur (marque Oscillo, comme le générateur), était amélioré par l'emploi de capacités de compensation, placées entre les points E ou E′ et le curseur du potentiomètre. Les ronflements de secteur étaient inconstants et capricieux ; mais nous les avons finalement réduits dans une très notable proportion, en substituant à l'alimentation secteur de l'amplificateur un accumuateur pour le chauffage des deux tubes 77 et 6C5. et une batterie de trois piles sèches de 90 volts chacune pour la haute tension.

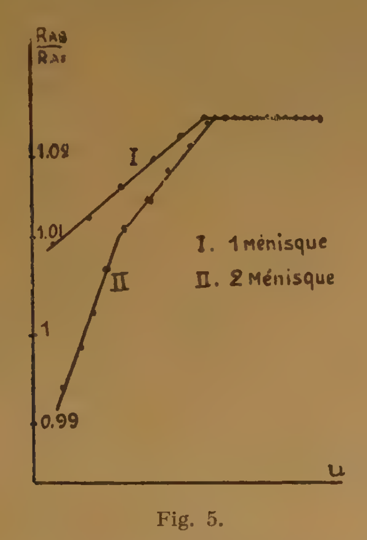


Fig. 5.

Les courbes tracées figuraient les variations du rapport y en fonction de la position du ménisque, repérée sur un papier millimétré translucide, sur lequel venait se former l'image fournie par le système optique ; il va sans dire qu'avec le grandissement voisin de 1/2 de l'appareil, ces repérages étaient peu précis.

Nous donnons ci-contre deux courbes expérimentales, obtenues avec des ménisques créés en superposant deux ou trois solutions différentes, sans séparation électrophorétique.

Modernisation de l'appareillage. — Ces dernières expériences marquent la fin de l'emploi de cellules en verre soufflé ; depuis, nos essais ont été conduits sur des cellules en glaces collées, plus semblables aux cuves ordinaires, et spécialement adaptées à nos besoins. Les sondes et les électrodes E et E′ sont constituées par des fils de platine de 0,4 mm. de diamètre, collés à la picéine dans des tubes latéraux ; l'un de ces tubes, d'un diamètre interne plus faible, sert à parfaire la surface de séparation initiale. Toutes les connections traversent l'eau du thermostat réfrigéré dans des tubes en chlorure de polyvinyle. Les vases à électrodes sont du type classique. L'ensemble est fixé sur un support en laiton.

En ce qui concerne le repérage de la position des ménisques, nous avons finalement préféré, tout l'appareil étant fermé, faire écouler le liquide du vase à électrode vers lequel monte la colonne liquide, lors de la compensation sous l'influence d'une surpression, dans un tube étroit connecté par un tuyau souple, et placé directement sous les yeux de l'expérimentateur ; on prend pour abscisse des diagrammes le niveau du liquide, qui se déplace à une vitesse proportionnelle à celle de la colonne liquide, avec un facteur d'amplification de l'ordre de 20.

Deuxième méthode

Principe. — Si les deux rapports p exigés par la méthode précédente s'obtiennent chacun avec une très bonne approximation, l'erreur sur y a cependant pour limite inférieure :

$$\left|\frac{\delta y}{y}\right|_m = \frac{\sqrt{2}}{p_2(\sqrt{2}-1)(2-\sqrt{2})}\,|\delta p| \simeq \frac{6}{p_2}\,|\delta p| \simeq 7\,|\delta p|$$

soit, dans les cas les plus favorables, 0,07 %.

De plus, le déplacement du liquide ne peut qu'être intermittent, chaque point de la courbe $y(u)$ exigeant deux mesures, avec, pour chacune, le réglage des capacités de compensation, en évolution constante, soit près de une minute et demie, et près de deux heures pour un diagramme complet, pendant lesquelles le diagramme a le temps de s'estomper sous l'influence de la diffusion.

C'est ainsi que nous avons été amené à concevoir un nouveau système dans lequel les deux tensions V_{AB} et V_{B0} seraient directement opposées l'une à l'autre,

ce qui allait permettre un déplacement continu du liquide, avec une seule mesure par point.

Le générateur basse-fréquence engendre dans la cellule, au moyen des électrodes E et E′, un champ électrique dont les lignes de courant sont sensiblement parallèles dans la région des trois sondes. A étant reliée à la « masse » générale, B et C sont reliées par connections blindées aux grilles de deux triodes montés en cathodynes, et dont les plaques sont court-circuitées à la haute tension. La cathode de l'un est reliée par les deux grandes résistances en série R_1 et R_2 à un curseur se déplaçant sur la résistance de cathode de l'autre, constituée par un potentiomètre. Supposant les charges cathodiques des

Dispositif expérimental. — *La réalisation d'un tel montage s'est révélée délicate. Bien que le cathodyne atténue la disporsion par contre-réaction, il subsiste dans V_{K1} et V_{K2} un fort pourcentage d'harmonique II, très gênant pour les mesures, car ce terme ne s'annule pas en I. Il s'ensuit que le minimum n'est jamais nul, mais flou, et un peu fonction de l'amplitude de la tension $V_{EE'}$. Quoi qu'il en soit, cette tension étant suffisamment stabilisée sur le générateur Bazin que nous avons utilisé, l'écueil principal est resté l'harmonique II. Un remède assez grossier nous a cependant donné de bons résultats ; il consiste en un écrêtage de la tension de déséquilibre, après amplification ; cette tension, amplifiée et inversée par le penthode 6J7, est écrêtée*

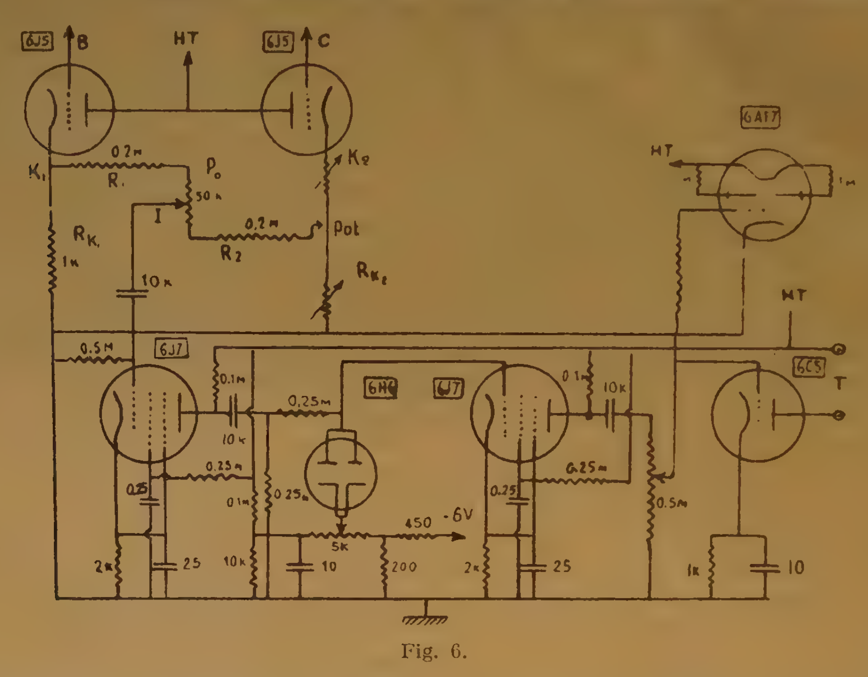


Fig. 6.

deux tubes égales, tout comme leurs pentes dynamiques s, et les résistances R_1 et R_2, on peut écrire :

$$V_{K_1} = R_{K_1} s V_B, \qquad V_{K_2} = R_{K_2} s V_C.$$

Si y est le rapport lu sur le potentiomètre P.

$$V_I = \frac{1}{2}(V_{K_1} + y V_{K_2})$$

La tension en I s'annule quand

$$y = -\frac{V_B}{V_C}.$$

Or, i étant l'intensité du courant dans la cellule,

$$V_B = R_{AB} i, \qquad V_C = -R_{AC} i$$

donc,

$$y = \frac{R_{AB}}{R_{AC}}.$$

d'une fraction réglable de ses composantes positives (correspondant aux composantes négatives en I) par le diode 6H6, dont la cathode est portée à un potentiel continu ajustable par un potentiomètre commandant le seuil d'écrêtage. Après un deuxième étage équipé d'un 6J7, le signal de sortie est détecté par un œil cathodique 6AF7. Un dernier étage à 6C5 envoie la modulation dans un casque au moyen d'un transformateur. Tout l'ensemble est alimenté par batteries de chauffage et tension stabilisée Philips GM 4560.

Le générateur Bazin, du type à résistances-capacités autostabilisé, équipé à la sortie d'un push-pull de 6V6, fournit une onde parfaitement sinusoïdale sous basse impédance, aux fréquences, réglables par sélecteur, de 1, 2, 4, 8 et *16 kilocycles. Pour l'emploi particulier que nous en avons fait, nous avons dû shunter*

ses bornes de sortie par une résistance destinée à ramener l'impédance à une valeur convenable.

Résultats et Conclusions. — Pratiquement, nous avons toujours utilisé une cellule dont les électrodes étaient disposées en vue de mesures selon la première méthode, aussi, les électrodes C et E étaient-elles communes ; dans ces conditions, les rapports y étaient

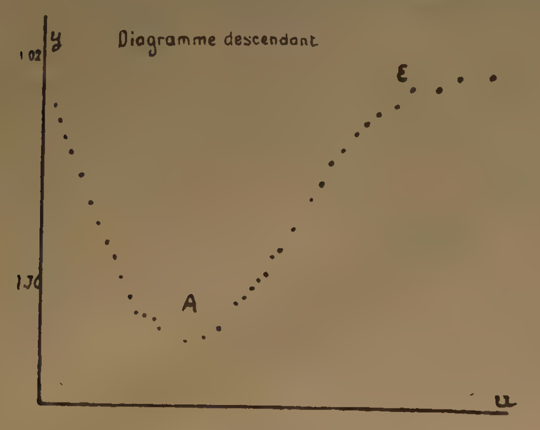


Fig. 7.

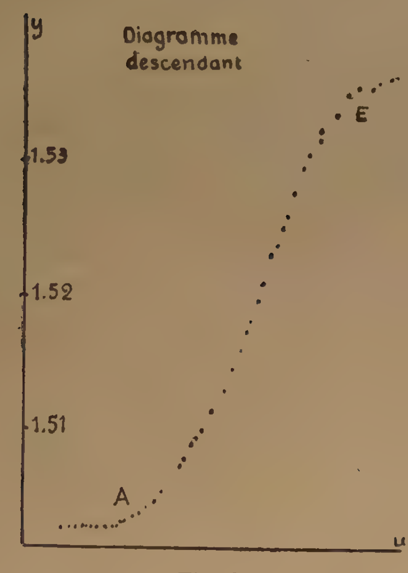


Fig. 8.

voisins de 1,7 et l'expérience fournissait directement $1/y$, puisque l'on ne pouvait lire sur le potentiomètre de mesure que des rapports inférieurs à l'unité, soit de l'ordre de 0,6.

Les substances soumises à l'expérience ont été des sérums assez divers, dont nous avons pu disposer parmi les sérums confiés au Centre d'Électrophorèse.

Sur les quelques diagrammes de la page suivante, ont été portées en ordonnées les valeurs de y ; l'axe des abscisses est choisi de façon à ce que les pentes des courbes soient positives ou négatives suivant que les conductivités sont plus grandes ou plus petites que celle du tampon prise pour étalon. Les valeurs de y_0 varient suivant les courbes, car les électrodes ont été reconstituées à maintes reprises. Nous avons simplement fait figurer les points expérimentaux, la précision des mesures ne permettant pas de tracer à

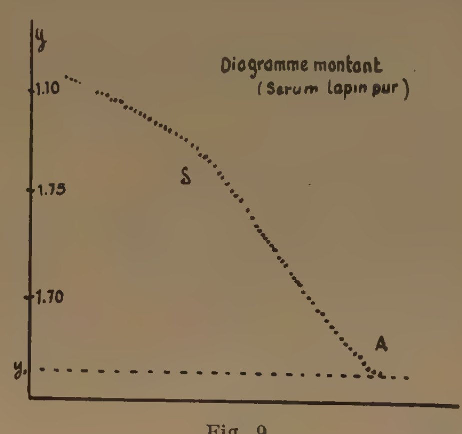


Fig. 9.



Fig. 10

coup sûr des courbes dont les changements de pente auraient correspondu chacun à une variation effective de conductivité en B, au passage d'un ménisque. Le diagramme double de la figure IV, relatant les résultats de deux expériences consécutives, menées dans des conditions aussi voisines que possibles, donne une idée de la valeur que l'on peut réellement attribuer aux changements de pente ; il met par ailleurs en lumière une notable dérive du y_0, que nous

avons imputée par la suite à un lent déséquilibrage des pentes des deux tubes en opposition, en cours de mesure, vraisemblablement à cause d'une baisse de la tension de chauffage ; il est apparu ainsi comme souhaitable d'effectuer de fréquents équilibrages du pont, en ajustant le potentiomètre P_0, qui modifie autour de l le rapport R_1R_2.

De petites capacités de compensation auraient permis d'améliorer le minimum du son à l'équilibre ; de toute façon, une élimination plus fine de l'harmonique II eut accru la précision, et, peut-être, permis à cette méthode de mesure d'être retenue.

Ainsi, considérant toutes les difficultés que nous avons rencontrées pour obtenir finalement des résultats inférieurs à ceux que nous nous étions proposé d'atteindre, nous avons jugé les méthodes potentiométriques avec électrodes-sondes comme inadaptées au but poursuivi, le repérage des ménisques n'étant pas assuré plus que par la méthode de LAGERCRANTZ, qui, elle, a l'avantage de fournir directement les conductivités ajustées. C'est pourquoi nous nous sommes tourné vers cette dernière méthode, pour tenter d'en discuter les points faibles et d'y apporter certaines améliorations.

NOTICE BIBLIOGRAPHIQUE

MAC INNES. — *The principles of Electrochemistry* R. P. C. (1939).
MUCKERJEE. — *Proc. Roy. Soc.*, **103** A 102 (1923).
HENRY et BRITTAIN. — *Trans. Far. Soc.*, **29**, 798 (1933).
CLÉRIN. — Thèse.
ABRAMSON, MOYER et GORIN. — *Electrophoresis of Proteins and the Chemistry of Cell Surfaces* R. P. C. (1942).
LAGERCRANTZ. — *Ark. för Kemi*, **19**, A 7 (1945)
SVENSSON. — *Electrophoresis by the Moving Boundary Method Ark. för Kemi*, **22**, A 10 (1946).
DE MENDE et VERGNOLLE. — *C. R.*, **227** (1948).
VERGNOLLE. — *C. R.*, **228** (1949).
VERGNOLLE. — *C. R.*, **229** (1949).

MESURES D'ÉLECTROPHORÈSE PAR CONDUCTIMÉTRIE

(Références à l'article précédent)

INTRODUCTION

Bien que les résultats de Lagercrantz aient représenté un très gros progrès par rapport à ceux de ses devanciers, ils n'offraient pas un pouvoir de résolution suffisant ; aussi, nous basant sur ses travaux et sur nos expériences antérieures, avons-nous cherché à améliorer sa méthode, en dirigeant nos efforts sur deux points particuliers :

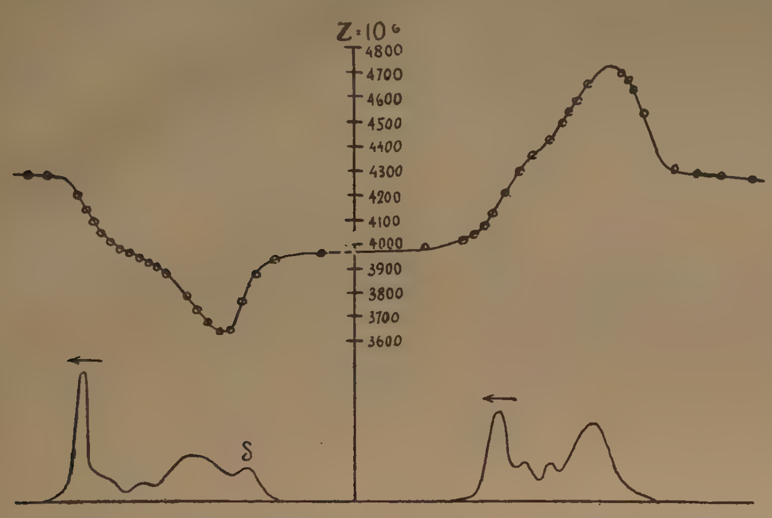


Fig. 1. — Diagramme conductimétrique obtenu par Lagercrantz avec un sérum humain normal à 2 % (en-dessous, le diagramme optique).

1° L'inconstance de température de sa cellule ne lui permettait que d'exploiter très incomplètement les possibilités de son appareillage électrique de haute précision ; en effet, pour obtenir une conductance avec une précision de 0,01 %, il faut une stabilité de température de l'ordre de 0,01°C, pratiquement irréalisable dans un thermostat d'Électrophorèse. Nous avons pensé réduire considérablement ce facteur perturbateur en remplaçant la résistance étalonnée du pont de mesures par une cellule de conductivité de type classique, de constante voisine de celle des électrodes de la cellule d'Électrophorèse, et remplie de la solution tampon ; ces deux éléments, montés en opposition, remplis de liquides de coefficients de température voisins, placés à proximité l'un de l'autre dans le thermostat, donc sensiblement à même température, les variations de petite amplitude de cette dernière doivent être sans action appréciable sur l'équilibre du pont.

2° Nous avons procédé à une étude pratique et théorique du pouvoir de résolution, et avons pu l'accroître grâce à certains dispositifs auxiliaires, qui nous ont permis de faire correspondre un point d'inflexion sur le diagramme conductimétrique à chaque ménisque visible sur le diagramme optique.

Néanmoins, il semble bien que, quel que soit le degré de perfection atteint par un diagramme conductimétrique de ce type ; les points d'inflexion en sont des éléments difficilement décelables ; la décomposition en courbes élémentaires relatives à chaque constituant, l'équivalent de la décomposition en courbes de Gauss d'un diagramme optique, est pratiquement malaisée. Aussi, nos derniers travaux ont porté sur le tracé de diagrammes conductimétriques dits « dérivés », et nous ont fourni des résultats comparables à ceux de l'optique.

Dispositifs expérimentaux

Réalisation d'une cellule spéciale

Constitution de la cellule. — Notre cellule affecte la forme d'un tube en U en glaces collées, à branches inégales, dont l'une, longue et plate, est destinée aux mesures. La connection avec les vases à électrodes est assurée par des rodages sphériques normalisés. La face externe de la branche d'expérience est percée de rodages coniques, pour recevoir divers accessoires ; l'autre face porte un rodage conique, épaulé par une collerette. La partie supérieure comporte un petit compartiment isolé, percé de trois rodages, servant à constituer, suivant les besoins, la cellule à conductivité auxiliaire.

Considérant les rodages à partir du bas, nous trouvons un premier tube capillaire (diamètre interne

0,5 mm.) débouchant au ras du fond de la cuve, et destiné à y introduire la protéine. Les deux tubes capillaires suivants (diamètre 0,3 mm.) permettent de constituer une surface de séparation à deux niveaux différents, celui du bas, en vue d'électrophorèses montantes longues, et celui du haut, en vue de séparations montantes rapides et de séparations descendantes. Nous trouvons ensuite, face à face, des emplacements pour les électrodes de mesure, que nous décrirons bientôt. Enfin, le compartiment supérieur présente en regard deux rodages porte-électrodes, le troisième servant à fermer de façon étanche.

Le reste de la verrerie ne présente rien de particulier vis-à-vis d'un ensemble classique. L'un des vases à électrodes peut être mis en relation avec le tube auxiliaire, où l'on suit le déplacement de la colonne liquide lors de la compensation. Les électrodes amenant le courant continu sont en toile d'argent chloruré, l'anode baignant dans du KCl en solution saturée, pour éviter les dégagements gazeux.

Fixation des électrodes. — L'agencement des électrodes de mesure représente une part considérable du travail de mise au point.

Longtemps, nous avons utilisé des tubes de verre rodés, dans lesquels les électrodes étaient mises en place dans un bouchon de liège ; après platinage et chauffage au rouge, une cire était coulée de manière à affleurer leur surface sans la souiller ; la saillie à l'intérieur de la cellule était minima. Mais nous avons été amené à penser que des infiltrations se produisaient entre leur face interne et la cire, ce qui entraînait une modification de leur constante ; de plus, une solution d'une certaine composition qui s'était infiltrée à un moment donné, pouvait ensuite diffuser dans des couches nouvelles et affecter les mesures.

Nous avons donc abandonné cette disposition d'électrodes collées à la paroi, à laquelle LAGERCRANTZ semblait pourtant avoir attaché beaucoup d'importance. Il ne nous a pas paru prohibitif de faire saillir nos micro-électrodes au sein même de la colonne liquide : les surfaces de séparation n'en sont pas affectées, au regard d'un minutieux examen du diagramme optique en cours de compensation, à la vitesse à laquelle est opérée cette compensation.

De façon à minimiser encore les infiltrations possibles à la base des électrodes, nous les avons enserrées dans une perle de verre, ce qui assurait la permanence de la surface utile plongée au sein du liquide (cf. fig. 3, II).

Cependant, des faits plus graves se produisaient : au bout d'un certain temps, le ciment fusible se décollait de la paroi de verre, et la porte était ouverte à de larges infiltrations dans le tube-sonde. Une expérience simple nous convainquit que la cause de cet accident résidait dans le brusque abaissement de température au moment de la mise dans le thermostat. Une plus grande souplesse du ciment ne pouvait être obtenue qu'au prix d'une plus grande aptitude à la déformation lente, et un compromis apparaissait difficile.

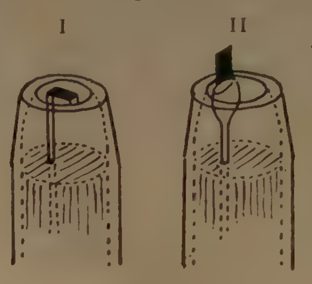


Fig. 3.

Nous avons alors eu recours à des tubes-sondes en plexi-glass, qui furent finalement adoptés. Initialement nous y introduisions par perçage à chaud nos fils de platine, qui s'y trouvaient en quelque sorte scellés, mais l'opération était assez aléatoire, et nous devions compléter l'obturation en coulant du plexigum. L'ensemble ainsi préparé était mis à l'étude pendant au moins 24 heures ; mais il fallait doser convenablement le plexi-gum pour éviter le ramollissement du plexi-glass, qui acquérait alors la consistance du caoutchouc.

Actuellement, nous perçons le plexi-glass de part en part à un diamètre légèrement supérieur à celui de la perle de verre enserrant les électrodes ; l'ensemble est introduit dans le trou, et maintenu en place par un ciment consistant en du talc aggloméré et intimement pétri avec un vernis au polystyrène. Après une journée complète à l'étuve, on arase soigneusement la surface au pied des électrodes, et y applique successivement plusieurs couches de ce vernis, avec séchage à l'étuve entre chaque couche. L'ensemble est parfaitement étanche ; la perle de verre, dépassant légèrement, assure la définition nette du pied des électrodes, qu'il est commode de chauffer rapidement au rouge avec un minuscule chalumeau avant le platinage.

Nous examinerons en détail la structure même des électrodes au cours de l'exposé de nos méthodes de mesure successives.

NOTES SUR QUELQUES PROCESSUS EXPÉRIMENTAUX

Il nous paraît essentiel d'insister sur des détails expérimentaux qui ont une grande importance pour la bonne marche des expériences.

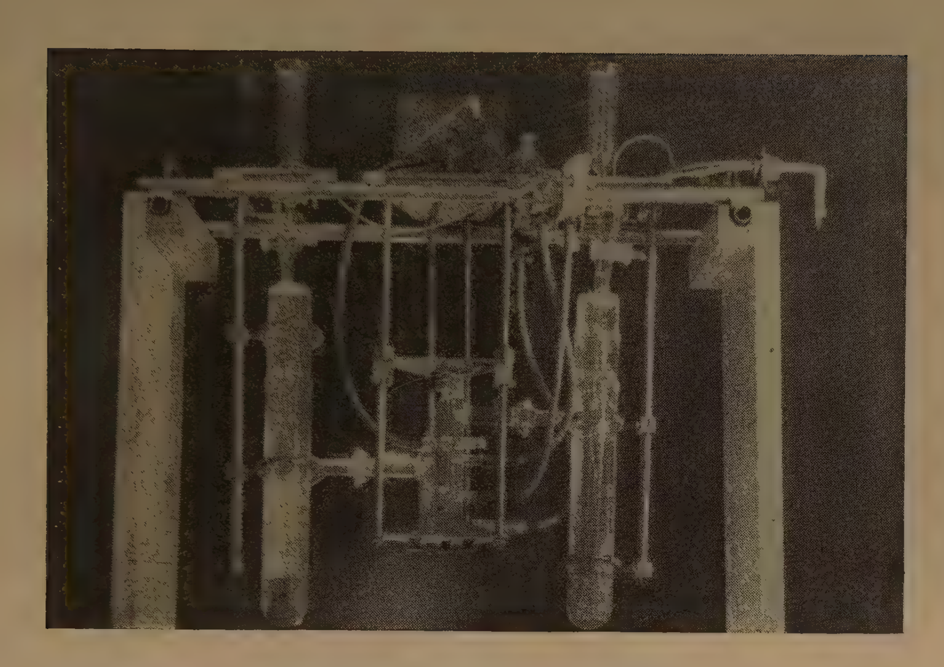


Fig. 2. — Ensemble de l'appareillage.

Remplissage. — Le remplissage de tout l'appareil avec la solution tampon est effectué une fois rempli de protéine et débarrassé de bulles d'air le tube débouchant au bas de la cuve : on obtient ainsi dès le début de la montée de la protéine un front net.

Une fois le ménisque arrivé au niveau du capillaire où l'on se propose de le parfaire, la meilleure méthode consiste, les niveaux dans les entonnoirs des vases à électrodes étant égalisés, à ouvrir leurs deux robinets et à faire écouler le liquide par le capillaire ; on obtient ainsi la finesse maxima, mais nous avons finalement préféré opérer de la façon suivante : si l'électrophorèse doit être montante, on fait écoulerpar le capillaire en laissant monter la protéine, et le ménisque se forme à quelques dixièmes de millimètre au-dessus ; si l'électrophorèse doit être descendante, il est préférable, une fois la surface de séparation montée au-dessus du capillaire, de fermer l'arrivée de protéine, et d'ouvrir le robinet d'entonnoir du vase à électrode correspondant pour faire écouler par le capillaire ; le ménisque se forme alors un peu en dessous. Les détails de cette procédure ont pour but de laisser le capillaire rempli d'une solution d'une composition voisine de celle de la couche liquide qui demeurera à son niveau au cours de l'expérience ; sinon, des extra-gradients peuvent prendre naissance.

Par ailleurs, si le déplacement de la surface de séparation au cours de sa formation s'est opéré trop rapidement, les couches liquides voisines de la paroi ont suivi avec un certain retard, ce qui a pour effet d'étaler anormalement le ménisque au bout d'un certain temps.

Compensation. — Notons enfin que, lors de toutes nos expériences, la compensation s'est effectuée en faisant monter la colonne liquide par adduction de protéine, et en la faisant défiler devant les électrodes de mesure placées à la partie supérieure.

Matière utilisée

Toutes les expériences décrites ci-après ont été effectuées (sauf exceptions précisées) avec des solutions de plasma humain desséché, obligeamment fourni par le Centre de Réanimation de l'Armée, à Clamart.

Le plasma pulvérulent était réparti en doses de 1 g. dans des tubes scellés, brisés au moment de l'emploi.

Nous avons uniformément utilisé un tampon ayant la composition suivante :

| PO_4HNa_2, $12H_2O$ 537 g.
| PO_4H_2K 22,65 g.

pour 25 litres.

$$pH = 7,8.$$

Une dose de plasma était dissoute dans 25 cc. de tampon, que l'on centrifugeait ensuite pour éliminer partiellement quelques traces de matière insoluble provoquant la turbidité, puis dialysait sous cellophane contre 1.500 cc. de tampon durant au moins 24 heures au frigidaire.

DIAGRAMMES CONDUCTIMÉTRIQUES NORMAUX

Mesures avec électrodes ordinaires

Lors de ces mesures, nous avons considérablement réduit le facteur perturbateur constitué par l'instabilité de la température, comme exposé dans l'introduction.

Toutes ces expériences ont été effectuées avec un appareillage électronique monté au laboratoire, et formé d'un bloc unique : alimentation secteur, générateur basse-fréquence, amplificateur de zéro avec œil cathodique. Le montage ne présente rien de particulier, comme on peut en juger sur la figure ci-contre.

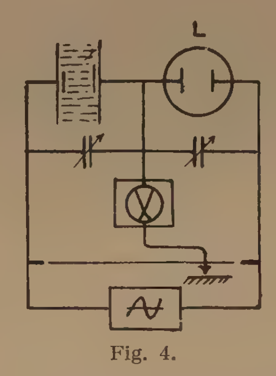


Fig. 4.

L'examen des diagrammes de la page suivante fait ressortir la régularité avec laquelle les points expérimentaux sont alignés ; il ne semble pas cependant possible de tracer une courbe dont les points d'inflexion coïncideraient à coup sûr avec les pointes du diagramme optique. De tels diagrammes nous apparaissent néanmoins suffisants pour calculer les conductivités ajustées et atteindre des mobilités correctes.

Dispositif de correction : l'anneau de garde

a) **Principe.** — Si l'on veut accroître le pouvoir de résolution des électrodes, il faut pouvoir mesurer la

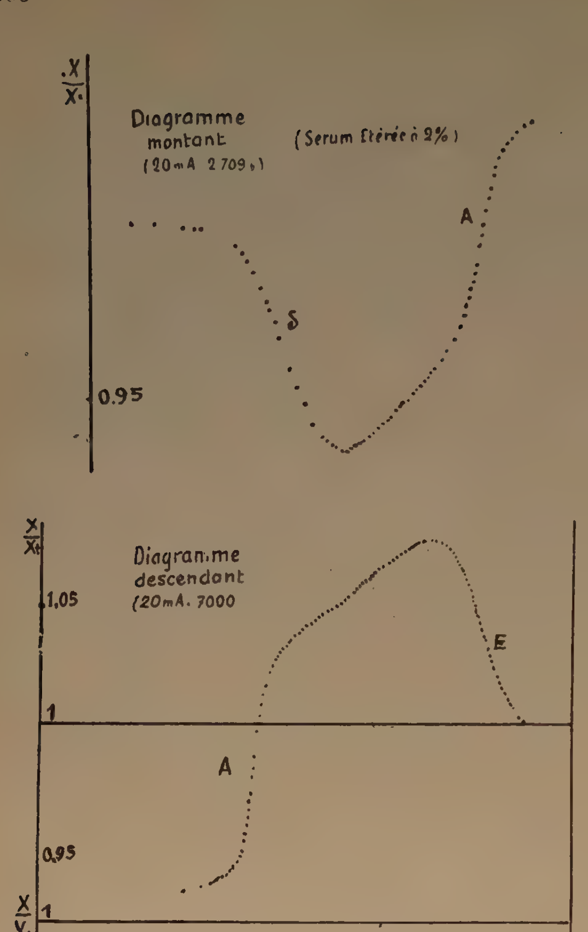


Fig. 5, 6.

Nota. — On a porté en ordonnées le rapport de la conductivité en chaque point χ à celle du tampon χ_t prise pour terme de comparaison.

conductivité dans une région très étroite autour d'une section droite de la cellule. Comme l'a signalé, sans l'essayer, Lagercrantz, on peut éliminer le courant parasite passant en dehors de l'espace compris entre les électrodes par l'emploi d'un anneau de garde, comme pour les mesures de capacité en Électrostatique. C'est ce que nous avons essayé de réaliser pratiquement.

L'ensemble comprend trois électrodes :

E formant une électrode de mesure et son anneau de garde, ne faisant qu'un ;

e constituant l'autre électrode de mesure, « protégée » par l'anneau de garde A.

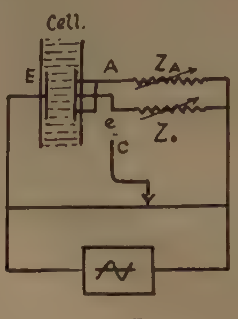


Fig. 7.

Le schéma de principe est le suivant Z_e, en série avec *e*, est l'impédance étalon, et Z_A, en série avec A, est ajustable, de façon à réaliser $V_{Ae} = 0$ ce qui peut être constaté en branchant entre A et *e* un amplificateur détecteur de zéro ; en le branchant ensuite entre *e* et le curseur du potentiomètre P, on peut déterminer le rapport Z_{Ee}/Z_e.

Les dimensions relatives de A et de *e*, ainsi que leur disposition jouent un rôle essentiel, et se déterminent expérimentalement comme le résultat d'un compromis. Si, en effet, A est trop petit et trop éloigné de *e*, si donc les impédances Z_{AE} et Z_{Ae} sont trop fortes, la garde sera peu efficace ; mais, si, au contraire, ces impédances sont trop faibles vis-à-vis de Z_{Ee}, les minima de la tension de déséquilibre V_{Ae}, lors de l'ajustage de Z_A, sont flous, et les mesures perdent leur précision, car un courant notable peut être dérivé entre A et *e*. Pratiquement, on constate qu'un léger

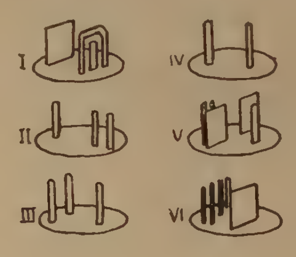


Fig. 8.

écart entre les potentiels V_A et V_e n'a qu'une influence négligeable sur la position d'équilibre du curseur du potentiomètre, ce qui facilite les opérations.

b) **Mesures.** — La figure I ci-dessus montre la disposition des électrodes utilisées, et réalisées avec du fil de platine de 0,4 mm. aplati au marteau, découpé et limé ;

Z_e, était constituée par la cellule de conductivité auxiliaire, et Z_A, par une décade de résistances ; des capacités de compensation étaient disposées suivant les besoins. Le curseur de P était mis à la masse comme d'ordinaire, l'annulation de V_{Ae} était obtenue en ajustant Z_A. l'amplificateur connecté entre les points A et *e* par l'intermédiaire d'un transformateur.

A titre purement indicatif, nous donnons les valeurs des diverses impédances mesurées séparément, la cellule étant remplie de tampon ; bien entendu, ces valeurs ne sont plus les mêmes une fois les électrodes connectées selon le schéma, car la répartition des lignes de courant devient alors tout autre.

$Z_e = 480$ ohms
$Z_{AE} = 235$ »
$Z_{Ee} = 360$ »
$Z_{Ae} = 122$ »

Au début d'une série de mesures, on annulait V_{Ae} une fois pour toutes, puis l'on suivait les variations de Z_{Ee} uniquement par le jeu du curseur du potentiomètre.

Il convient de noter que cette façon d'opérer, théoriquement incorrecte, était pourtant justifiée en pratique ; en effet, une fois annulée la tension V_{Ae}, la cuve remplie de liquide homogène, les rapports Z_{EA}/Z_{Ee} et Z_A/Z_e demeurent constants dans la suite, quelle que soit la conductivité du liquide dans la cellule d'électrophorèse, et cette tension reste nulle. Le désaccord ne peut se produire qu'en présence de gradients de conductivité dans la zone des électrodes. La courbe ci-jointe, la première où nous ayons pu faire correspondre exactement des points d'inflexion à des pointes du diagramme optique, et cela de façon reproductible, justifie *a posteriori* le procédé ; cette courbe, obtenue avec une séparation peu poussée, est à rapprocher de la figure 5. Il demeure cependant la possibilité de petites variations du rapport Z_A/Z_e, car Z_A est constante, alors que Z_e est fonction de la température ; mais nous avons vu que, si Z_{EA} est suffisamment faible, un léger déséquilibrage du potentiel de l'anneau de garde est sans influence appréciable sur la position d'équilibre du curseur du potentiomètre.

Quoi qu'il en soit, nous avons procédé à l'étude de quelques servo-mécanismes électroniques simples destinés à assurer automatiquement l'annulation de V_{Ae}. Nous n'en avons pas poursuivi l'emploi sur notre montage pour des raisons d'ordre essentiellement pratique, tenant à l'encombrement et à la complexité de l'ensemble, et parce que les transformateurs basse-fréquence non blindés dont nous disposions alors introduisaient des ronflements de secteur intolérables.

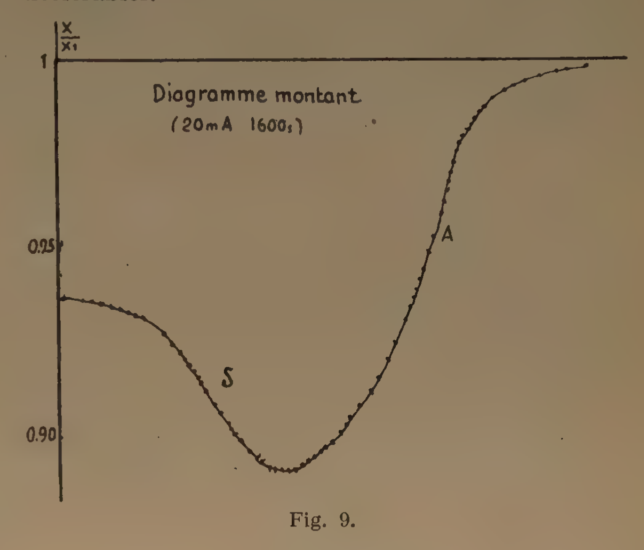


Fig. 9.

Conclusion

Ce dernier dispositif marque la fin de nos mesures conductimétriques inspirées de Lagercrantz. Nous pensons que l'anneau de garde permet d'atteindre la conductivité au niveau d'une section droite de la cellule, d'une épaisseur limitée par la largeur même de l'électrode « protégée », et cela tout en conservant une surface d'électrode satisfaisant à la loi de Kohlrausch (cf. Lagercrantz). Il ne semble pas que la recherche d'une précision supérieure (nous estimons pouvoir atteindre $\chi/\chi t$ avec une erreur inférieure à 3.10^{-4}) et d'un plus grand pouvoir de résolution présente un intérêt dans cette voie, si l'on n'envisage que d'atteindre les valeurs réelles des mobilités ioniques ; mais, si l'on veut tracer des diagrammes conductimétriques se suffisant à eux-mêmes pour repérer les surfaces de séparation, les coordonnées (χ, x) sont d'un emploi malaisé, même en supposant atteinte une perfection absolue ; il n'est pour s'en convaincre que d'examiner les diagrammes optiques équivalents, obtenus en intégrant graphiquement les diagrammes classiques donnant $\frac{\partial n}{\partial x}(x)$. C'est pourquoi nos travaux les plus récents ont porté sur l'obtention de courbes figurant les variations de $\frac{\partial \chi}{\partial x}(x)$, et ainsi équivalentes aux diagrammes optiques classiques.

DIAGRAMMES CONDUCTIMÉTRIQUES DÉRIVÉS

Première idée

L'idée fondamentale des électrodes dites « différentielles » est de constituer deux petites cellules à conductivité élémentaires, dont les conductances soient en rapport constant en milieu homogène, et variable seulement en présence de gradients de conductivité.

Lors de nos premiers essais, trois sondes étaient placées à distances inégales dans le plan d'une section droite de la cuve; les électrodes extrêmes étaient placées en dérivation sur le potentiomètre de mesure et sur le générateur basse-fréquence, tandis que l'amplificateur de zéro était branché entre l'électrode centrale et le curseur, dont la position d'équilibre variait au passage d'un gradient (cf. fig. II, p. 306). Malheureusement, un tel dispositif se prêtait mal au calcul.

Deuxième idée

Le premier procédé abandonné, nous avons fait appel au suivant :

On compare les conductivités de deux couches liquides voisines, distantes de Δx ; l'expérience fournissant le rapport de ces deux conductivités, soit y, on a :

$$\chi_1 = \chi(x) + \frac{\partial \chi}{\partial x}\Delta x \qquad \chi_2 = \chi(x)$$

$$y = \frac{\chi_1}{\chi_2} = 1 + \frac{1}{\chi}\frac{\partial \chi}{\partial x}\Delta x.$$

Δx étant en première approximation une constante, on atteint le gradient de conductivité relatif $\frac{1}{\chi}\frac{\partial \chi}{\partial x}$; mais, comme, vis-à-vis de $\frac{\partial \chi}{\partial x}$, χ subit des variations de faible amplitude et peut être considérée comme une constante, on atteint donc $\frac{\partial \chi}{\partial x}$. La discussion détaillée de cette question sera d'ailleurs abordée au dernier chapitre.

Dispositif expérimental

Circuit de mesure. — Trois électrodes E, e_1 et e_2 sont disposées en triangle isocèle à base étroite (cf. fig. III, p. 306); le courant, entrant par E, se partage entre e_1 et e_2 reliées aux extrémités du potentiomètre P, et sort par le curseur, que l'on ajuste pour assurer constamment l'annulation de V*e*, *er*, ce qui est cons-

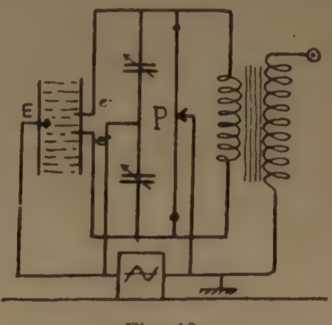


Fig. 10.

taté par l'amplificateur de zéro, connecté par l'intermédiaire d'un transformateur. On notera que le curseur et la borne correspondante du générateur sont mis à la masse. Des capacités de compensation permettent de parfaire l'équilibrage du pont. Ainsi, on peut lire sur le potentiomètre le coefficient de partage du courant entre e_1 et e_2, et donc le rapport y à un facteur constant près, d'ailleurs très voisin de l'unité.

Amplificateur. — N'ayant plus alors la disposition du bloc générateur-amplificateur, nous avons utilisé le générateur Bazin qui nous avait servi auparavant.

Un amplificateur fut établi par nos soins, selon le schéma p. 309. Nous noterons ses caractéristiques essentielles :

Alimentations extérieures par courant alternatif sous 6 volts et haute tension stabilisée, ce qui élimine les ronflements parasites induits par les transformateurs sur les tubes par effet microphonique.

Deux étages d'amplification de tension par penthodes.

La tension amplifiée est, d'une part, détectée par diode et appliquée après filtrage des composantes alternatives résiduelles à la grille d'un œil cathodique à deux sensibilités. Nous avons choisi un tube dont les secteurs d'ombre puissent se croiser, ce qui suppose une sélection parmi les tubes tout venant. La cathode est portée à un potentiel positif ajustable par potentiomètre, ce qui permet de placer le point de fonctionnement à la limite du croisement du secteur d'ombre choisi ; dans ces conditions, alors que ce secteur apparaît sous forme d'une mince ligne sombre, le moindre accroissement de la tension d'entrée provoque son évanouissement, ce qui assure la sensibilité maxima.

D'autre part, la tension amplifiée est appliquée à un triode chargé par un transformateur, dont le se-

condaire peut être branché sur un casque, méthode de recherche du zéro que nous avons adoptée lors de nos mesures les plus fines, et qui permet de déceler une tension de l'ordre du micro-volt. La sensibilité est supérieure à celle de l'œil cathodique, car, au lieu du coude de détection qui affaiblit les signaux faibles, la perception logarithmique des sons par l'oreille favorise précisément ces signaux faibles ; de plus, on peut distinguer auditivement le son principal des harmoniques, des parasites et des ronflements.

LIAISON DU CIRCUIT DE MESURE A L'AMPLIFICATEUR

Le transformateur de liaison pose un certain nombre de problèmes. Il est conditionné par l'impédance inter-électrodes $Z_{e_1e_2}$ et par celle du potentiomètre P ; cette dernière doit avoir une valeur suffisante pour ne pas shunter exagérément $Z_{e_1e_2}$, et assez faible pour que l'on puisse négliger vis-à-vis d'elle les diverses impédances parasites placées en parallèle.

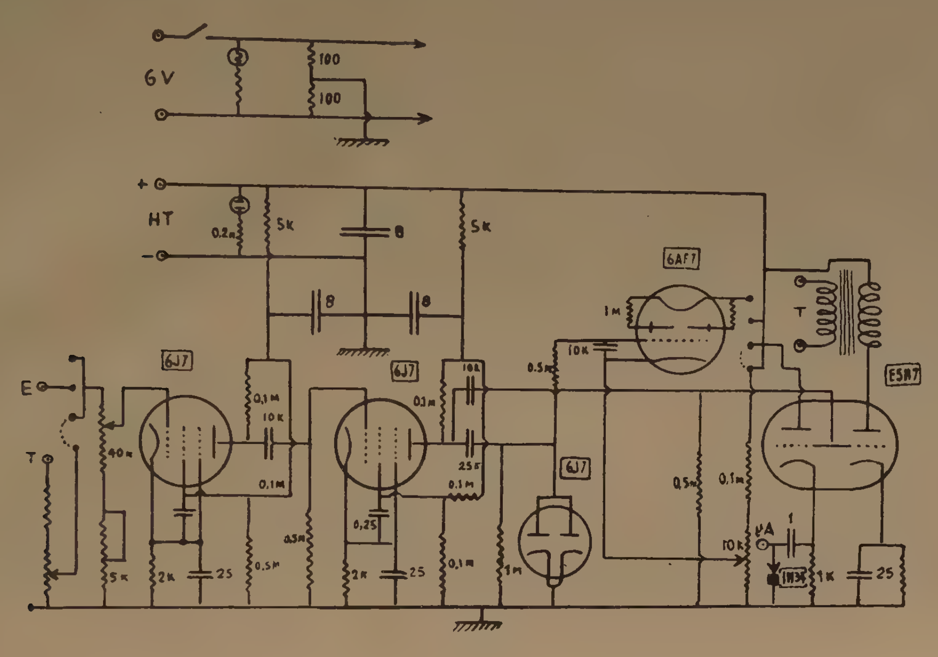


Fig. 11.

On peut encore utiliser comme détecteur de zéro un millivoltmètre (en l'occurence, un contrôleur universel à grande sensibilité) ; un deuxième triode à détection par cristal sur charge cathodique fournit sous assez basse impédance une tension continue négative proportionnelle à la tension d'entrée, au coude de détection près. Nous avons utilisé plus tard ce dispositif pour tracer des diagrammes par lecture directe ; à cet effet, les circuits d'entrée de l'amplificateur comprennent des potentiomètres de réglage permettant de maintenir constant le produit du facteur d'amplification par le niveau de sortie du générateur ; mais ce niveau ayant, de fait, une instabilité inférieure à 1 %, une série de mesures était possible après un seul tarage préalable.

Cet appareil se révèle comme excellent, totalement exempt de ronflement propre, à faible niveau de bruit de fond, et protégé des accrochages par des découplages étudiés et un câblage approprié.

Après avoir utilisé un potentiomètre Leeds et Northrup de 122 ohms muni de ses bobines latérales — soit 1.220 ohms — nous avons repris notre potentiomètre Leeds de 6 ohms muni de ses bobines — soit 60 ohms. Une telle impédance exige un transformateur élévateur à l'entrée de l'amplificateur ; nous n'avons longtemps disposé que de transformateurs basse-fréquence d'ancien modèle, et de rapport voisin de l'unité, mais nos dernières mesures ont été effectuées avec un transformateur MCB CL4 d'impédance primaire ajustable entre 50 et 200 ohms, et d'impédance secondaire 60 000 ohms, qui s'est avéré excellent. De plus cet appareil présente l'avantage d'un écran électrostatique entre primaire et secondaire, tous deux réalisés en bobinages symétriques ; son rayonnement magnétique est pratiquement nul, ce qui le rend insensible à tous champs perturbateurs, notamment ceux des divers transformateurs d'alimentation et des moteurs de l'appareil d'Electro-

phorèse ; un modèle ordinaire exigeait de se trouver à au moins 1 m. 50 de l'appareillage, et dans une orientation d'ailleurs critique. Un transformateur de modulation de haut-parleur, primitivement utilisé comme élévateur d'impédance, était entaché d'un effet microphonique intense qui interdisait pratiquement tout mouvement à l'opérateur.

Nous avons ainsi notablement augmenté le rapport signal bruit de fond ; en comprenant sous cette dernière dénomination tous les parasites et ronflements.

Cependant une dernière cause de ronflement, et non des moindres, subsiste, constituée par le potentiomètre de mesure lui-même ; en effet, ses dix spires de large section captent les champs parasites ; alors que, dans un montage conductimétrique ordinaire, les tensions induites dans les deux moitiés de part et d'autre du curseur se neutralisent à l'entrée de l'amplificateur, elles s'ajoutent ici, et sont ainsi impossibles à éliminer.

Il apparaît ainsi souhaitable d'augmenter encore le confort des mesures en éliminant plus à fond ces parasites par des filtres. On trouvera au chapitre suivant la description de filtres à réaction dont les essais nous ont paru encourageants.

Mesures

Utilisant pour toutes nos mesures un même appareillage électrique, nos travaux ont surtout porté sur la réalisation d'électrodes à pouvoir de résolution croissant.

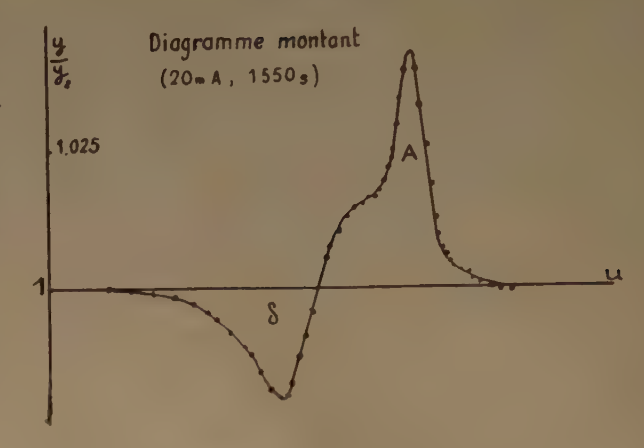
Après avoir utilisé des sondes constituées par des fils de platine de 0,4 mm. de diamètre, ayant sensiblement pour longueur la largeur de notre cellule, soit 3 mm. (cf. fig. III et suivantes, p. 306) et rapproché de plus en plus les fils e_1 et e_2, nous avons pris pour ces deux électrodes des fils de 0,1 mm. ce qui représente pour la réalisation de l'ensemble des difficultés techniques considérables, notamment pour leur scellement dans une perle de verre au chalumeau ; elles devaient être ajustées par tâtonnement pour obtenir un rapport y voisin de l'unité.

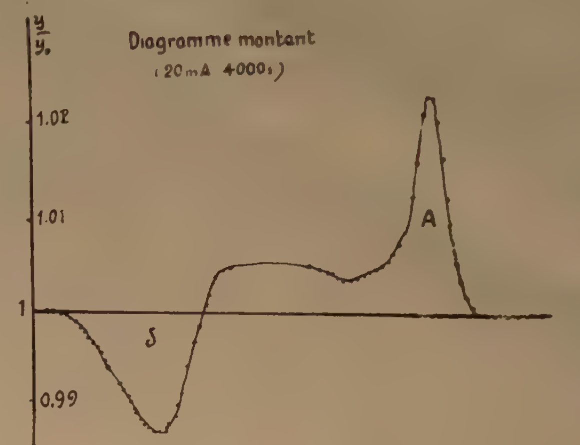
Nous leur avons adjoint ensuite deux écrans isolants verticaux en papier pelure imprégné de vernis au polystyrène, destinés à concentrer les lignes de courant dans un étroit espace ; l'efficacité de ce dispositif est examinée au dernier chapitre (cf. fig. V, p. 306).

Les planches I et II ci-après montrent quelques diagrammes obtenus avec cet appareillage, la planche I, avec les électrodes primitives, la planche II, avec les électrodes fines et les écrans ; les trois derniers, pour lesquels la séparation électrophorétique a été plus poussée, peuvent souffrir la comparaison avec les diagrammes optiques. On remarquera que les gradients δ et ε présentent une variation de



Planche I





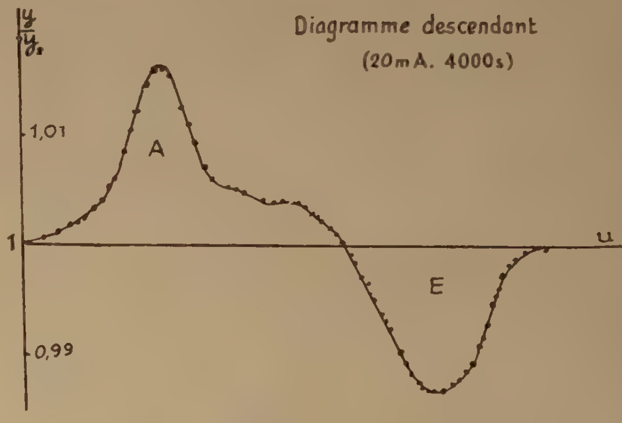


Fig. 12, 13, 14.

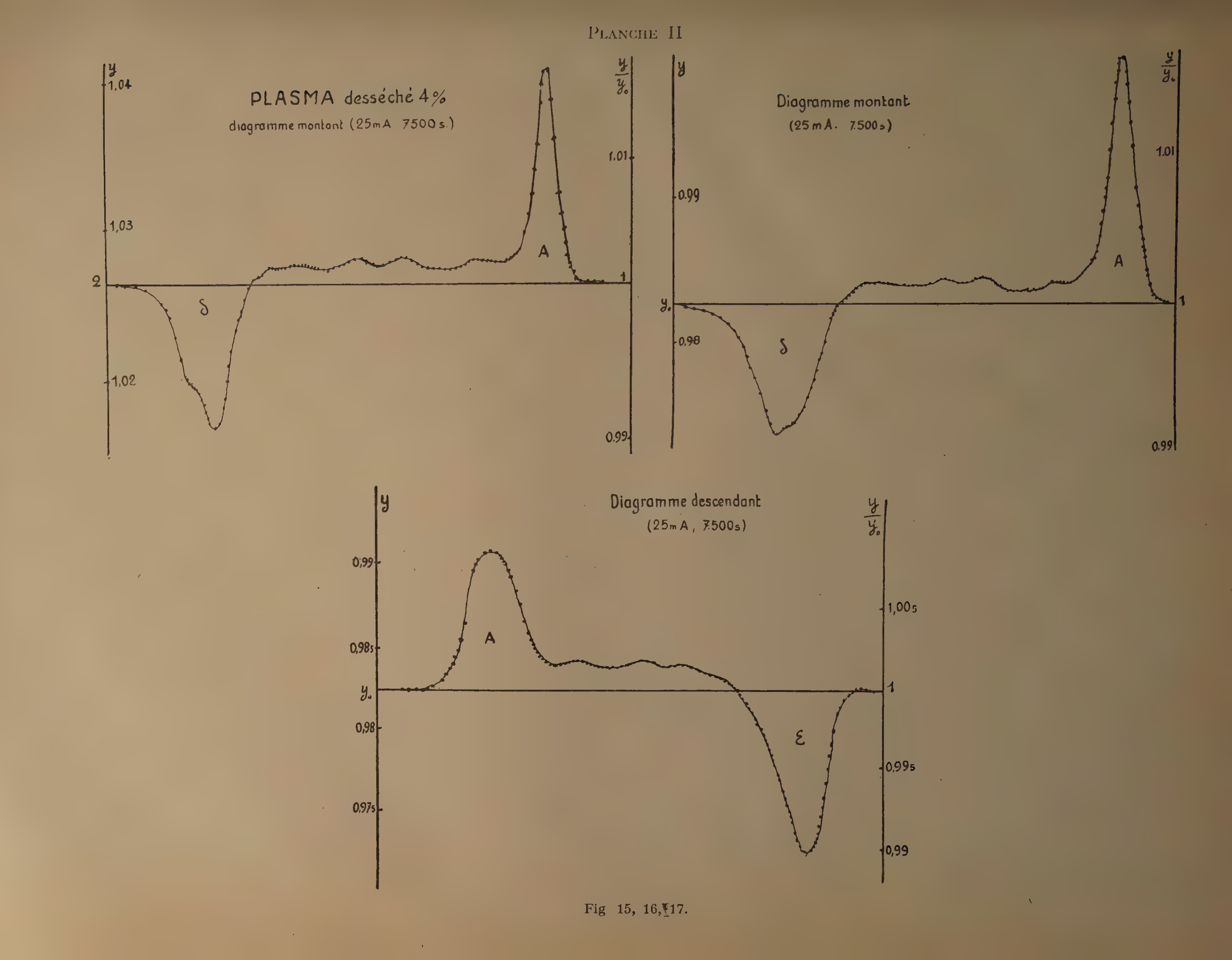

PLASMA desséché 4%
diagramme montant (25mA 7500s.)
y
1,04
1,03
2
1,02
y/y₀
1.01
1
0.99
A
δ
Diagramme montant
(25mA. 7500s)
y
0.99
y₀
0.98
y/y₀
1.01
1
0.99
A
δ
Diagramme descendant
(25mA, 7500s)
y
0,99
0,985
y₀
0,98
0,975
y/y₀
1,005
1
0,995
0,99
A
ε

Fig 15, 16, 17.

conductivité de sens opposé à celle des autres gradients (ce qui était naturellement déjà visible sur les diagrammes antérieurs obtenus par d'autres méthodes), et beaucoup plus considérable. Les δ des deux diagrammes montants de 7 500 secondes n'offrent

La planche III montre deux courbes obtenues directement par lecture sur millivoltmètre de la tension de sortie de l'amplificateur ; pour cela, le potentiomètre était réglé une fois pour toutes au départ, de manière à annuler cette tension en l'absence de

Planche III

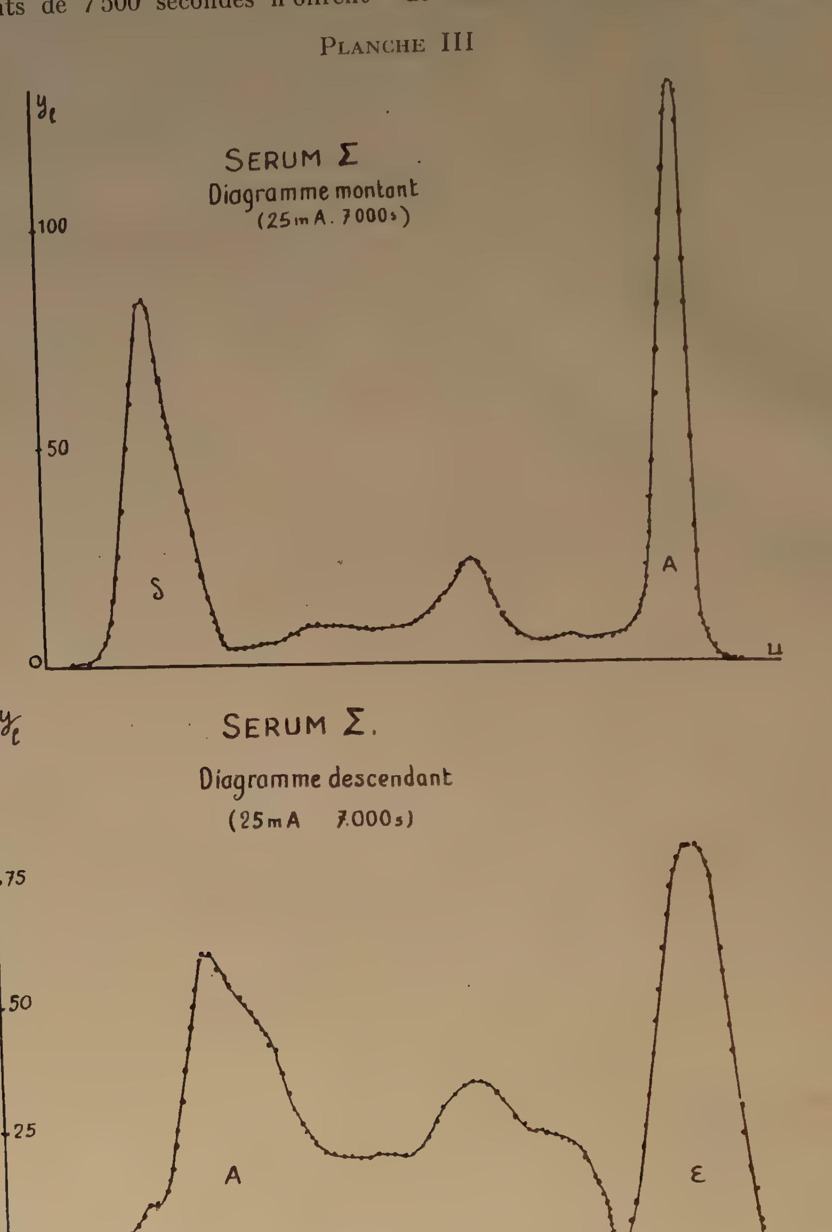


Fig. 18, 19.

pas la même forme, mais ces petites anomalies, sans importance, sont relatives à des artefacts visibles sur les diagrammes optiques correspondants et prenant naissance au niveau du capillaire de départ.

gradients. Bien entendu, la détection a redressé les pointes des deux gradients δ et ε ; le coude en a eu pour effet d'aplatir le diagramme montant dans la région des globulines, dont la forme, sur le descendant, rend l'anomalie moins visible.

Dispositif de correction : l'anneau de garde

a) **Application aux électrodes différentielles.** — Les résultats encourageants que nous avons obtenus avec l'anneau de garde pour le tracé de diagrammes conductimétriques normaux nous ont engagé à l'essayer sur les électrodes différentielles, avec cette particularité que le montage est encore plus complexe.

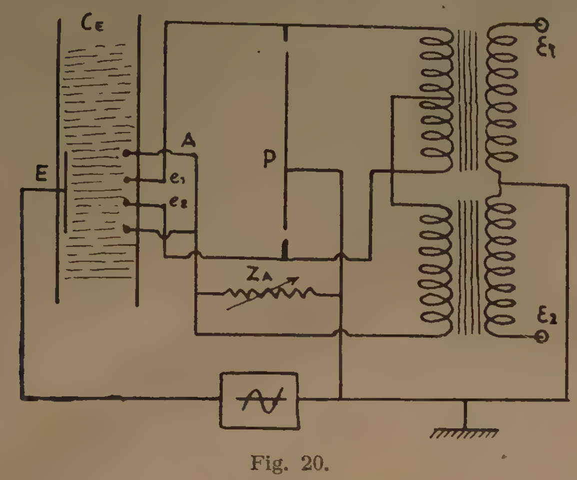


Fig. 20.

En plus des éléments figurant déjà sur la figure 10, deux électrodes supplémentaires, constituant l'anneau de garde A, sont reliées à la masse par une impédance ajustable Z_A, réalisée avec des boîtes de résistances ; le primaire d'un deuxième transformateur est connecté entre A et le point-milieu du primaire du transformateur relié aux bornes du pont. Le curseur de P étant d'abord réglé à mi-course, on ajuste Z_A de manière à obtenir un minimum, l'amplificateur étant branché en ε_2 ; le branchant ensuite en ε_1, on équilibre le pont en agissant sur le curseur ; on réajuste alors Z_A si nécessaire. Naturellement, des capacités de compensation améliorent nettement les minima. Conformément à ce qui a été exposé précédemment sur l'anneau de garde, ce réglage est fait une fois pour toutes au début d'une série de mesures.

b) **Mesures.** — Nous avons utilisé, en raison de l'extrême fragilité des fils de platine de 0,1 mm. des électrodes en fil iridié à 20 % de 0,2 mm (cf. fig. III, p. 306) ; les quatre fils, dont les deux extrêmes constituent l'anneau de garde, sont disposés dans un plan parallèle à celui d'une plaque E réalisée en fil de platine aplati au marteau.

Les courbes suivantes montrent qu'une séparation des composants essentiels du plasma a pu être réalisée au bout d'un temps d'électrophorèse réduit ; on pourra les comparer avantageusement à celles de la planche I obtenues sans dispositif de correction.

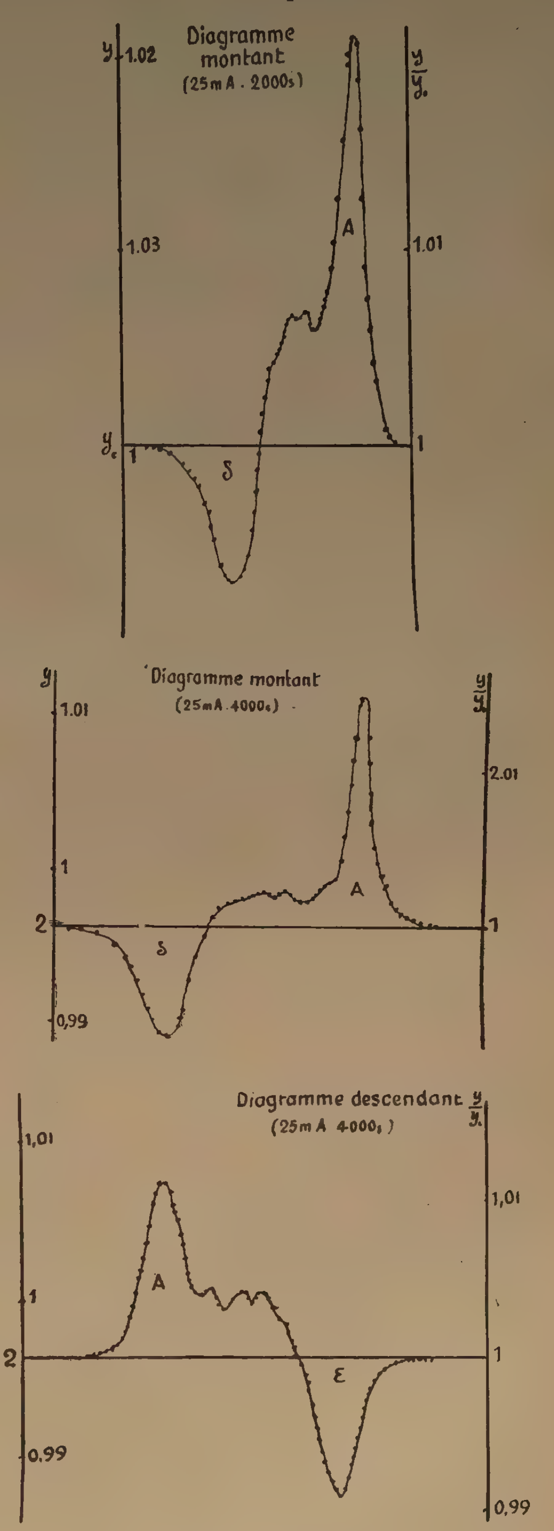


Fig. 21, 22 et 23.

NOTES SUR QUELQUES DISPOSITIFS AUXILIAIRES UTILISABLES DANS LES MONTAGES CONDUCTIMÉTRIQUES

Compensation des déphasages par tube à réactance

L'équilibrage des différents ponts de mesure des conductivités en courant alternatif à fréquence musicale requiert l'ajustage de capacités de compensation variables ; ces dernières devant parfois atteindre des valeurs assez élevées, au condensateur variable ordinaire il faut adjoindre des condensateurs fixes ; lors de longues séries de mesures, les ajustages pouvant être fréquents, nous avons songé, pour simplifier cette opération ; à utiliser un tube à réactance, équivalent à une capacité à gamme de variation étendue.

La première condition à remplir par un tel montage est de se comporter en réactance pure, dépourvue de toute composante réelle appréciable, cela afin de ne pas modifier par effet de shunt les résistances du pont ; ce montage doit encore éviter d'introduire des termes harmoniques par distorsion due au tube lui-même.

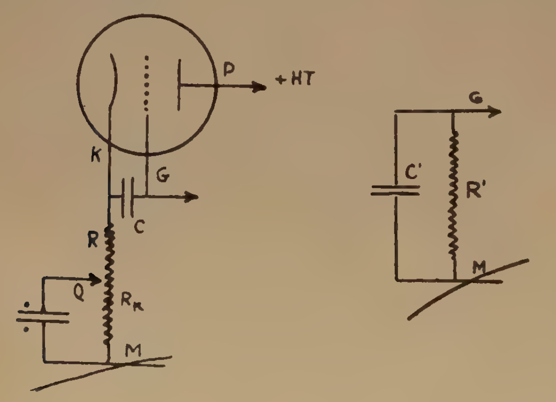


Fig. 24.

Le montage utilisé comporte, comme l'indique la figure 24, un triode à charge cathodique R variable suivant la portion de la résistance de cathode découplée par un fort condensateur électrochimique ; la capacité propre grille-cathode, qui intervient dans l'effet Miller, est shuntée par une capacité extérieure C, dont la valeur fixe la limite supérieure de la capacité variable équivalente au système entre les points G et M.

Les formules relatives aux tubes à réactance sont bien connues, toutefois, nous avons soumis notre schéma au calcul, pour déterminer dans quelle mesure la première condition pouvait être vérifiée ; quant à la seconde, elle l'est d'autant mieux que l'amplitude de la tension alternative est faible vis-à-vis de la portion rectiligne de la caractéristique dynamique du tube ; la contre-réaction du montage cathodyne a d'ailleurs pour effet de réduire la portion de caractéristique utilisée, et les considérations d'ordre électrochimique relatives aux mesures conductimétriques invitent à opérer avec les tensions les plus faibles possibles.

Calcul de l'impédance entre G *et* M. Nous poserons :

intensité GK	i
intensité PK	i'
tension PK	V_p
tension GK	V_g
tensionGM	u
pulsation de U	ω
résistance interne du tube	ρ
transconductance du tube	s

Nous ne considérons que les composantes alternatives des intensités et des tensions ; dans ces conditions,

$$i' = \frac{V_p}{\rho} + sV_G = -\frac{R}{\rho}(i + i') + s[u - R(i + i')] ;$$

d'où :

$$(1) \qquad i'\left(1 + sR + \frac{R}{\rho}\right) = su - R\left(s + \frac{1}{\rho}\right)i$$

Par ailleurs,

$$(2) \qquad i = C\frac{\partial V_G}{\partial t} = C\frac{\partial u}{\partial t} - CR\left(\frac{\partial i}{\partial t} + \frac{\partial i'}{\partial t}\right).$$

En dérivant (1), ce qui donne :

$$\left(1 + sR + \frac{R}{\rho}\right)\frac{\partial i'}{\partial t} = s\frac{\partial u}{\partial t} - R\left(s + \frac{1}{\rho}\right)\frac{\partial i}{\partial t},$$

et en portant dans (2), on obtient :

$$(3) \quad \left(1 + sR + \frac{R}{\rho}\right)i + CR\frac{\partial i}{\partial t} - C\left(1 + \frac{R}{\rho}\right)\frac{\partial u}{\partial t} = 0$$

Comme pratiquement le rapport R/ρ est petit, cette équation équivaut à :

$$(3') \qquad (1 + sR)i + CR\frac{\partial i}{\partial t} - C\frac{\partial u}{\partial t} = 0.$$

En remplaçant u et i par leurs expressions de la forme

$$u = u_0 e^{j\omega t}, \qquad i = \lambda u_0 e^{j(\omega t + \varphi)},$$

(3′) devient :

$$(4) \qquad \lambda(1 + sR)e^{j\varphi} + j\lambda CR\omega e^{j\varphi} - jC\omega = 0$$

L'impédance du système entre G et M est celle d'une capacité C′, shuntée par une résistance R′, soit :

$$Z = \frac{jR'}{j - R'C'\omega}.$$

En écrivant $u = iz$ on obtient :

$$(5) \qquad j\lambda R' e^{j\varphi} - j + R'C'\omega = 0.$$

De (4) et (5) on tire les expressions de C′ et de R′ par élimination de $\lambda e^{j\varphi}$:

$$C' = C\frac{1 + sR}{R^2C^2\omega^2 + (1 + sR)^2} \simeq \frac{C}{1 + sR},$$

$$R' = \frac{(1 + sR)^2}{RC^2\omega^2}$$

car le rapport $\dfrac{R^2C^2\omega^2}{(1 + sR)^2}$ est très petit.

Ainsi, quand, par le jeu du curseur Q, R varie entre O et R_K, C′ varie entre C et $C/1 + sR_K$.

Il ressort de ce calcul que l'étendue de variation de C′ croît avec le produit sR_K ; d'autre part, la résistance shunt R′ qui doit avoir la plus grande valeur possible, est toujours supérieure à $\dfrac{4s}{C^2\omega^2}$, valeur limite atteinte quand $R = 1/s$. On doit donc utiliser un tube à forte transconductance s, à grande résistance interne ρ (pour rendre effectivement petits les rapports négligés), et à courant de grille très faible, pour ne pas accroître ainsi l'effet de shunt de R′.

Nous avons pratiquement utilisé des penthodes montés en triodes, l'écran étant relié à la plaque, montage leplus simple.

Pour un EL41, avec $R_K = 200$ ohms, $s = 10$ mA/V. $\rho = 20\,000$ ohms, si $C = 5\,000$ pF et $\omega = 5\,000$ sec^{-1},

$$\frac{R}{\rho} \leqslant 1\%. \qquad \frac{R^2C^2\omega^2}{(1 + sR)^2} \leqslant 3 \cdot 10^{-6}$$

$$\frac{1}{1 + sR_K} = \frac{1}{3} \qquad R \geqslant 70\,\text{M}\Omega.$$

mais le courant de grille d'un tel tube ne pourrait être négligé ; un EF42 serait préférable, avec des performances à peu près identiques et $\rho = 8\,000$ ohms. On pourrait avoir une valeur beaucoup plus élevée de ρ en montant le tube en penthode véritable (l'écran étant alimenté à travers une résistance, et découplé à la cathode par un condensateur convenable.

Équilibrage automatique du potentiel d'un anneau de garde

Nous avons vu que l'on peut valablement faire des mesures de conductivité avec un anneau de garde, en annulant une fois pour toutes, au début d'une série de mesures, la différence de potentiel entre cet anneau et l'électrode qu'il « protège ». Néanmoins, pour atteindre une plus grande rigueur, nous avons étudié un dispositif capable de maintenir constamment nulle cette différence de potentiel, une fois la condition remplie au début.

Pour cela, la tension de déséquilibre V_{Ae}, amplifiée, est appliquée sous impédance convenable, en série ou en parallèle sur l'impédance Z_A, qui devient ainsi auto-ajustable. Divers essais suivant des principes variés nous ont conduit finalement au dispositif suivant :

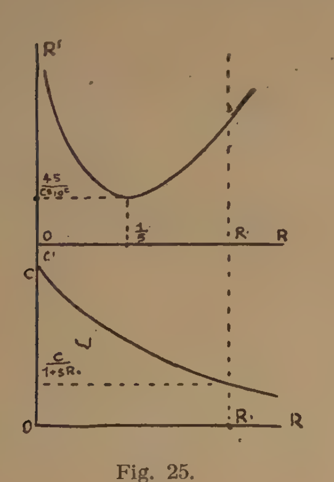


Fig. 25.

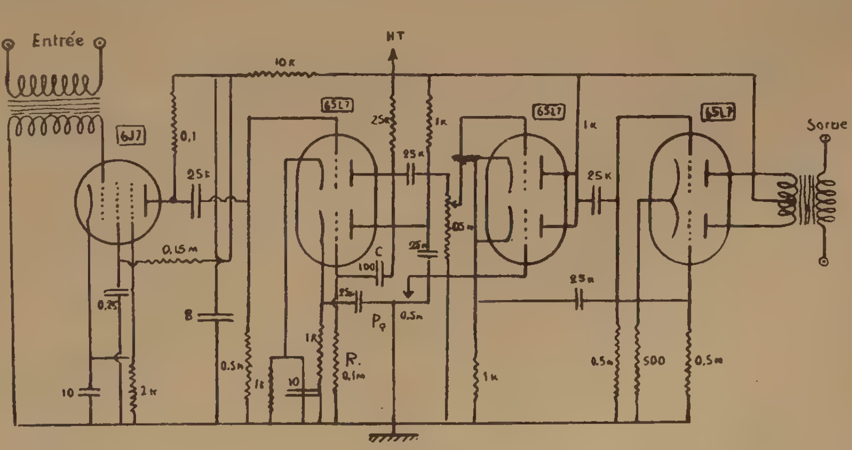
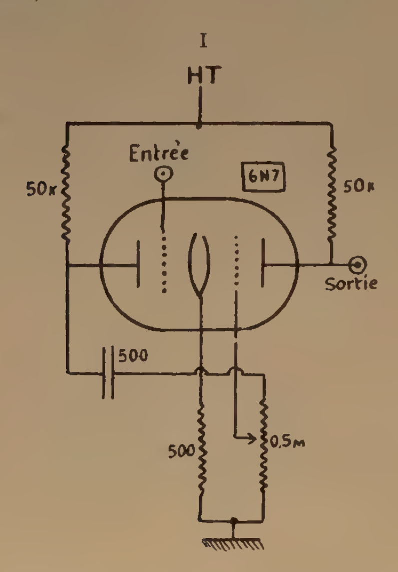


Fig. 26.

Un transformateur, connecté entre A et e, attaque un étage amplificateur de tension à penthode, suivi d'un second étage triode. Dans le but d'appliquer la tension de sortie sur Z_A avec la phase convenable, cette dernière est ajustable autour de zéro au moyen du dispositif suivant : on peut mélanger, en utilisant les grilles du second double-triode, la tension directement amplifiée et une fraction de cette tension, déphasée de $+\frac{\pi}{2}$ ou $-\frac{\pi}{2}$, au moyen du potentiomètre à prise médiane P_φ ; le déphasage initial de $\frac{\pi}{2}$ est obtenu par cellule déphaseuse à résistance-capacité de faible constante de temps (sur notre maquette, $CR = 10\ \mu s$). Le dernier tube, monté en amplificateur de puissance push-pull, est chargé par un transformateur connecté en série ou en parallèle à Z_A (pratiquement, nous avons utilisé le montage en parallèle).

I



II

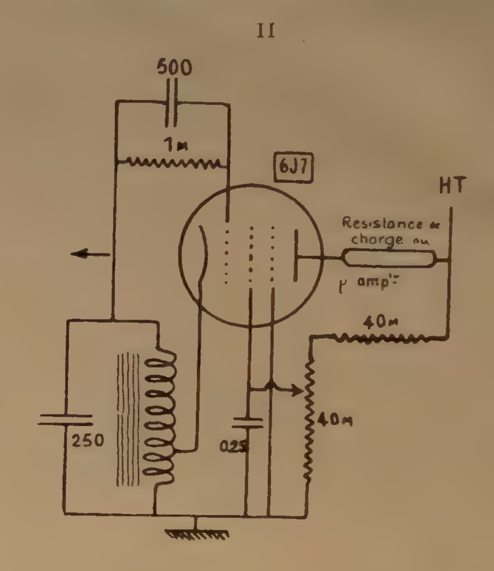


Fig. 27.

Dans ces conditions, le gain de l'amplificateur étant d'abord nul, l'impédance Z_A est effectivement formée de la résistance matérielle qui la constitue essentiellement, en série ou en parallèle avec la résistance interne du tube de puissance, multipliée par le carré du rapport de transformation du transformateur de sortie. Le sens de branchement de ce dernier étant correct, la tension V_{Ae} reste ensuite nulle en équilibre stable, d'autant plus que le gain de l'amplificateur est plus élevé, et que la phase est mieux ajustée ; mais ce gain doit rester en deçà d'une certaine valeur, déterminable expérimentalement, sinon, le système entre en auto-oscillation. Sur notre maquette, le transformateur d'entrée, d'un modèle ordinaire, aurait gagné à être remplacé par un modèle blindé contre les champs magnétiques extérieurs, et à enroulements primaire et secondaire isolés électrostatiquement, dans le but d'éviter un couplage capacitif parasite facilitant l'entrée en auto-oscillation.

Filtrage de l'onde utile dans les amplificateurs de zéro

L'équilibrage des différents ponts que nous avons utilisés a toujours été gêné par le fait que les minima ne pouvaient jamais être nuls ; en effet, si l'usage de capacités de compensation permet généralement d'obtenir un excellent minimum — pratiquement nul — de l'onde fondamentale, ce dernier est entaché par la présence d'harmoniques et surtout de ronflements de secteur, à des degrés divers suivants les cas (tout particulièrement dans notre montage différentiel). L'usage du casque téléphonique permet certes de distinguer ces différents sons les uns des autres, mais ils n'en constituent pas moins une gêne considérable.

L'emploi de filtres peut éliminer dans une grande proportion les ondes parasites ; nous avons porté nos efforts non pas sur de simples quadripôles passifs, mais sur des filtres à réaction comportant des tubes électroniques, plus efficaces dans le régistre basse-fréquence.

Nous signalerons tout d'abord le plus perfectionné et le plus moderne de ces dispositifs, le « Sélectoject » mis au point par les amateurs américains W6QYT et W6VQL pour éliminer certains sifflements sur des

récepteurs de trafic ; ce montage, comportant deux doubles-triodes montés en oscillateur à résistances-capacités, à fréquence ajustable par résistance, réglé à la limite de l'accrochage, constitue un filtre à bande passante très étroite, mais compliqué. Il nous semble, à la suite de nos propres essais, que le Sélectoject trouverait sa place à la fin de la chaîne d'amplification de tension apériodique, plutôt que dans une région à faible niveau de l'amplificateur, où le bruit de fond devient alors intolérable ; dans ce dernier cas, comme pour tous les montages à charges cathodiques, un chauffage par batterie semblerait indispensable, sinon on observe un fort ronflement de secteur, ce qui va à l'encontre du but poursuivi.

Nous exposerons maintenant deux montages beaucoup plus simples, que nous avons réalisés, et qui se révèlent satisfaisants.

Filtre passe-haut. — Ce filtre ne comporte qu'un tube double-triode monté en multivibrateur à couplage cathodique ; on dose la réaction de façon à placer l'oscillateur à la limite d'accrochage. L'entrée se fait sur la grille demeurée libre ; à la sortie, l'atténuation relative de l'onde parasite à 50 périodes par rapport à l'onde utile à 1 000 périodes peut atteindre 30 db. La limite de la bande passante peut être modifiée par découplage de la cathode au moyen d'un condensateur (cf. fig. I).

Ce filtre, dont nous avons pu apprécier l'efficacité entre deux étages amplificateurs de tension, n'élimine pas les harmoniques, mais exige un réglage beaucoup moins précis que le Sélectoject ou le filtre de bande que nous décrivons ci-après.

Filtre passe-bande. — Ce filtre ne comporte qu'un tube penthode, monté en détecteur à réaction cathodique, selon un schéma classique en radio-réception (cf. fig. II).

Le bobinage utilisé est un ancien transformateur basse-fréquence, dont les deux enroulements sont réunis à la cathode ; l'accrochage des oscillations est commandé par le potentiomètre d'écran, dont la tension n'atteint que quelques volts. Le minimum à l'équilibre peut se déceler par un maximum d'intensité, ou un minimum de tension-plaque. Notre maquette, qui était accordée vers 1 000 périodes, apportait une chute supérieure à 10 db pour un écart de 80 pér.

MESURES D'ÉLECTROPHORÈSE PAR CONDUCTIMÉTRIE ESSAI D'ANALYSE DE LA RÉPARTITION DU COURANT ENTRE DES ÉLECTRODES DE CONFIGURATIONS VARIÉES

(Références aux deux premiers articles)

Préliminaires — Premières tentatives

Réalisation de maquettes d'étude. — Le souci constant qui a guidé nos recherches a été d'accroître la sensibilité des mesures et de nous approcher, dans la mesure du possible, de la perfection limite, à savoir la détermination de la conductivité ou de sa dérivée à un niveau fixe de la cellule, dans une couche de liquide infiniment mince. Comme il ne peut être question de diminuer indéfiniment la taille des électrodes et leurs distances respectives, il faut chercher à obtenir les meilleures performances d'un ensemble de dimensions raisonnables.

Nous fondant sur le fait que la configuration de nos électrodes admettait généralement des surfaces équipotentielles sensiblement cylindriques, sauf, peut-être, à l'extrémité, nous avons pensé pouvoir étudier plus commodément leur forme d'après leur section plane sur des maquettes à grande échelle. De toute façon, une représentation plane, même imparfaite, permet de juger de l'allure des phénomènes dans l'espace. Le problème s'est donc posé de réaliser avec un conducteur homogène plan et des électrodes, une image d'une cellule de mesure. Ce conducteur plan devait permettre le tracé du réseau des lignes équipotentielles, au moyen d'une pointe tâteuse, comme l'ont déjà fait certains auteurs dans des cuves d'électrolyse.

Nous avons d'abord utilisé une solution électrolytique (KCl ou SO_4Cu), fixée par de l'agar-agar, coulée au fond d'une cuve plate, puis la couche de gélatine, imprégnée de solution conductrice, d'un papier ou d'une plaque photographiques. Les meilleurs résultats ont finalement été obtenus avec une plaque, fixée, rincée, et imprégnée par immersion dans une solution glycérineuse de chlorure de potassium ; la plaque, égouttée et mise à sècher, acquiert, au bout de quelques heures, une imprégnation assez stable et homogène, fonction de l'état hygrométrique de l'atmosphère. Les électrodes sont des plaquettes ou des rondelles métalliques percées d'un trou, appliquées à pression sur la couche de gélatine molle, une goutte de mercure déposée dans le trou sert à établir le contact.

Tracé des lignes équipotentielles. — Les électrodes sont connectées en parallèle aux bornes du pont de conductivité à basse impédance, sur lequel débite le générateur basse-fréquence. Le curseur du pont et la

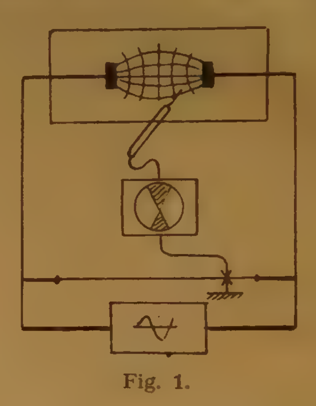


Fig. 1.

borne « masse » d'un amplificateur de zéro à œil cathodique sont reliés à la terre, tandis que la pointe tâteuse est reliée à l'entrée de l'amplificateur par un fil blindé. Pour chaque position du curseur, on peut suivre une ligne équipotentielle avec la pointe en maintenant au minimum la tension de déséquilibre. Ce minimum est assez flou, comparé à nos mesures de conductivité habituelles ; nous avons utilisé pour la commodité un amplificateur à deux étages penthodes à alimentation secteur incorporée, à sortie sur œil cathodique, après détection et filtrage de l'ondulation résiduelle ; ce dispositif confère une certaine inertie à l'indicateur de zéro, mais permet d'observer des secteurs d'ombre à bords très nets, même en présence d'une très forte proportion de ronflements et de parasites.

Les figures I et I′ montrent les réseaux d'équipotentielles pour électrodes collées à la paroi isolante.

La figure 2, ce réseau pour des électrodes éloignées de toute paroi.

Les figures III et IV montrent le rôle que peuvent jouer une électrode supplémentaire non connectée, et un écran isolant (dispositif particulièrement efficace) pour concentrer les lignes de courant.

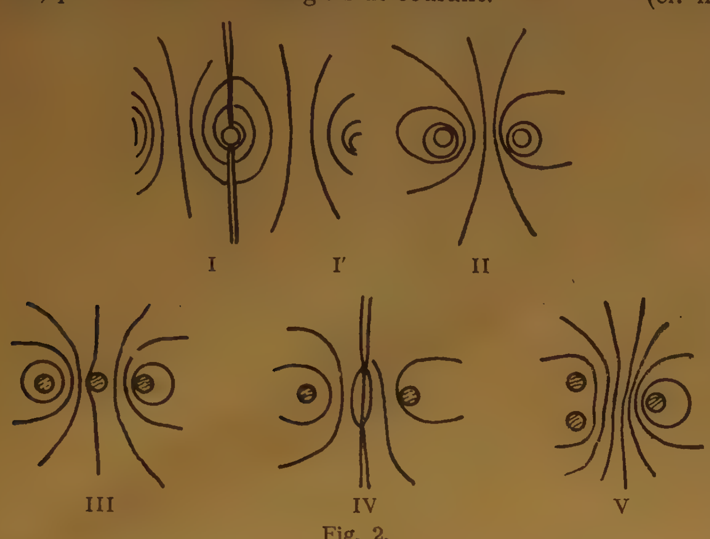


Fig. 2.

La figure V est relative à un système de trois électrodes en montage différentiel.

Une fois obtenu un réseau d'équipotentielles équidistantes, on peut tracer le réseau orthogonal des lignes de courant délimitant des fuseaux de même flux, par des méthodes classiques.

Premières tentatives pour définir un système d'électrodes. — Chaque configuration d'électrodes, caractérisée par leur forme et leur disposition, permet de déterminer la conductivité à un niveau fixé de façon plus ou moins approchée. En particulier, le fait qu'une fraction importante du courant passe en dehors de l'espace inter-électrodes diminue le pouvoir de résolution de ces électrodes ; LAGERCRANTZ estimait que, dans sa cellule d'électrophorèse, 50 % du courant seulement se localisait dans cet espace ; donnant provisoirement à ce rapport le nom de « convergence » des électrodes $\mathcal{C}$. nous définissions, l étant leur largeur, et e leur écartement, leur largeur relative $\lambda = \frac{l}{e}$, et deux grandeurs qui pouvaient prendre respectivement le nom de « pouvoir de résolution absolu » et de « pouvoir de résolution relatif » :

$$\rho_A = \frac{l}{\mathcal{C}} \quad \text{et} \quad \rho_R = \frac{\lambda}{\mathcal{C}}.$$

Trois méthodes ont été successivement essayées pour évaluer $\mathcal{C}$ sur nos modèles plans :

1° La matière utilisée est du papier photographique imprégné. On mesure la conductance entre les électrodes, soit C, puis cette conductance, une fois découpé tout le papier extérieur à l'espace inter-électrodes, soit C_0. La convergence est prise égaleà C_0/C ; (cf. fig. I).

2° La seconde méthode présente l'avantage de découper sans perturber (théoriquement du moins) le réseau des lignes de courant : on préfère déterminer C en découpant cette fois selon les deux lignes de courant tangentes aux droites limitant l'espace inter-électrodes (cf. fig. II).

3° Enfin, le procédé qui nous a paru le meilleur du point de vue théorique, sinon de celui de la commodité des mesures, consiste à tracer sur le papier un réseau serré d'orthogonales (lignes de courant et équipotentielles) délimitant des rectangles élémentaires semblables ; on compte le nombre de rectangles compris dans l'espace inter-électrodes et le nombre total : le rapport des deux est pris pour convergence.

Ce dernier procédé présentait, vis-à-vis du précédent, l'avantage de ne pas négliger la contribution à la conductance C de l'espace compris entre les deux droites limites et les deuxli gnes de courant limites.

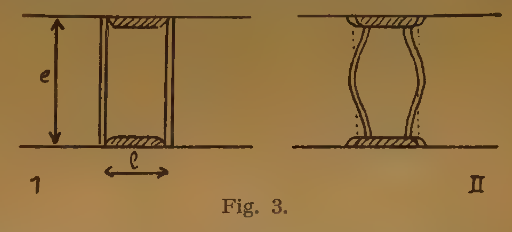


Fig. 3.

Malgré tout, il est apparu que ces méthodes de caractérisation d'un système d'électrodes, outre qu'elles étaient impuissantes à faire prévoir le comportement du système considéré en présence de gradients de conductivité, ne se prêtaient pas à des mesures très précises sur les maquettes planes. On pourra en juger sur les quelques résultats expérimentaux donnés :

Électrodes collées aux parois : l = 13 mm.

e(mm)	λ	$\mathcal{C}$	ρ_A(mm)	ρ_R
26	0,50	0,27	48	1,85
33	0,39	0,22	59	1,80
48	0,27	0,20	65	1,40
65	0,20	0,12	108	1,65

On peut se rendre compte, par ces quelques chiffres, que le pouvoir de résolution absolu est amélioré en rapprochant les électrodes ; par contre, le pouvoir de résolution relatif varie très peu.

Mais, remarquant la signification analytique du quadrillage précédent — la surface *ds* d'un petit élément limité par deux équipotentielles à distance constante *du* et deux lignes de courant limitant un flux de largeur *di* est proportionnelle à $(du.di/E^2)$, E étant le champ électrique dans l'élément — nous avons été conduit à étudier une méthode expérimentale de détermination du champ E en chaque point, détermination sur laquelle est basé le système général d'analyse approchée que nous proposons.

SYSTÈME GÉNÉRAL D'ANALYSE

Détermination du champ électrique E

On utilise des plaques sur lesquelles un quadrillage régulier est impressionné ; elles sont ensuite traitées comme précédemment décrit. Le champ est mesuré dans chaque carré au moyen de deux sondes accouplées reliées à un appareil de mesure ; on donne diverses orientations aux sondes jusqu'à obtention d'une indication maxima ; à ce moment, les deux pointes sont sur une même ligne de courant, et la valeur lue représente effectivement le champ ; il convient de noter qu'une légère erreur d'orientation $\Delta\varphi$ n'affecte cette valeur que d'une erreur relative $1\text{-}\cos\Delta\varphi$, très faible. La réalisation de l'appareil de mesure a posé un certain nombre de problèmes, du fait de la grande résistivité de la couche et des impédances de fuite à la terre du circuit relié au générateur basse-fréquence.

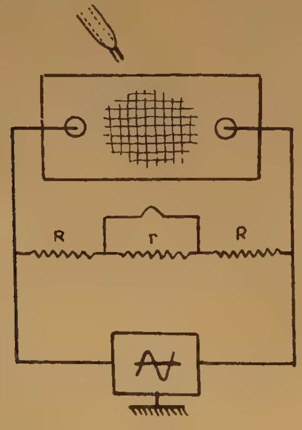


Fig. 4.

Après avoir essayé sans résultat divers montages, nous nous sommes finalement arrêté au suivant, qui présente l'avantage d'une entrée parfaitement symétrique par rapport à la terre (dont est isolée la plaque) et sous très haute impédance pour les deux sondes ; ce circuit d'entrée s'apparente un peu à celui de certains vectographes. On voit sur le schéma 5 que cette entrée se fait en cathodyne double, avec un très fort taux de contre-réaction ; on retrouve ainsi, entre les cathodes du double-triode, la tension d'entrée entre les deux sondes à quelques centièmes près, et sous très faible impédance, soit pratiquement, si S *est la transconductance du tube,* 2/S. *Cette tension est appliquée au*

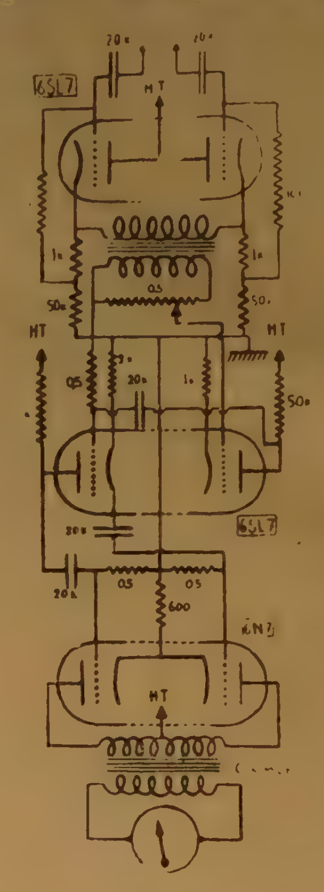


Fig. 5a

moyen d'un transformateur et d'un potentiomètre à l'une des grilles d'une moitié de double-triode monté en amplificateur, dont l'autre moitié sert de déphaseur pour l'attaque d'un push-pull-A triode classique. Un voltmètre à redresseur, monté en outputmètre, permet de connaître la tension d'entrée, et donc le champ E, *à un facteur constant près, dépendant naturellement du réglage du potentiomètre. L'ensemble est alimenté sous tension stabilisée et un dispositif potentiométrique auxiliaire (cf. fig. 4) placé aux bornes des électrodes de la plaque, permet le contrôle fréquent et commode du facteur d'amplification : on agit sur le générateur et sur le potentiomètre de l'amplificateur pour maintenir la tension de sortie, lue sur le voltmètre, constante,*

lorsque les sondes sont placées aux bornes de la résistance r, qui représente environ le dixième de la résistance totale $2R + r$.

L'appareil, où la contre-réaction est employée à tous les étages, donne une réponse linéaire en amplitude dans toute la gamme des tensions mesurées.

Fonctions « répartition » et « sélectivité »

Définitions et notations.

$x'x$	axe longitudinal de la cellule ;
$X'X$	axe longitudinal de la colonne liquide mobile ;
U	valeur efficace de la tension appliquée aux électrodes ;
E	valeur efficace du champ électrique, fonction de point de l'espace ;
dv	élément de volume de l'espace ;
ds	élément de surface du plan sur maquettes planes ;
Δs	élément de surface fini, utilisé dans les intégrations sur maquettes planes ;
C	conductance de l'espace inter-électrodes (globale) ;
C_1, C_2	conductances de chacune des moitiés dans le système différentiel.

Introduction de la fonction de répartition $\mathfrak{R}$. — L'idée directrice de cette étude est de déterminer la contribution à la conductance inter-électrodes globale, soit C, de chacune des couches liquides planes normales à l'axe $x'x$, à l'intérieur desquelles la conductivité χ est constante, mais fonction de l'abscisse de ces couches.

Supposons tout d'abord χ constante tout au long de l'axe $X'X$. La conductance C peut se mettre sous la forme

$$C = 2K\chi, \tag{1}$$

K étant une constante caractéristique des électrodes.

L'énergie électrique dépensée dans tout l'espace est :

$$W = C(U^2).$$

Nous posons en postulat que la contribution de chaque couche à la conductance totale, soit dC, est proportionnelle à l'énergie électrique dépensée dans la couche, soit :

$$dW = U^2 dC$$

Or, nous référant à l'analogie électrostatique entre le réseau des équipotentielles dans un conducteur et dans un diélectrique, si l'énergie de tout l'espace est :

$$W_s = \iiint_\infty \frac{E^2 dv}{8\pi},$$

l'énergie emmagasinée dans une couche d'abscisse x et d'épaisseur dx est :

$$dW_s = \iiint_x^{x+dx} \frac{E^2 dv}{8\pi}.$$

Nous poserons donc, en vertu de cette analogie :

$$\frac{dC}{C} = \frac{dW}{W} = \frac{dW_s}{W_s} = \frac{\iiint_x^{x+dx} E^2 dv}{\iiint_\infty E^2 dv}.$$

Ces considérations nous amènent à définir la fonction de répartition de la conductance par l'équation suivante :

$$\mathfrak{R}(x) = 2\frac{\iiint_0^x E^2 dv}{\iiint_{-\infty}^{+\infty} E^2 dv}. \tag{2}$$

L'axe des abscisses $x'x$ a son origine telle que

$$\mathfrak{R}(-\infty) = -1, \quad \mathfrak{R}(+\infty) = 1 \tag{3}$$

de toute façon,

$$\mathfrak{R}(0) = 0.$$

S'il s'agit d'un ensemble de plus de deux électrodes, on peut toujours, dans les cas de nos expériences, le ramener à un couple, auquel est appliquée la différence de potentiel U, les électrodes de chaque élément du couple étant maintenues équipotentielles par hypothèse. Nous supposerons, pour poursuivre nos calculs, que les surfaces de partage du courant entre les électrodes sont des plans normaux à l'axe $x'x$. Dans ces conditions, à chaque couple élémentaire est attribuable une portion de la courbe caractéristique représentative des variations de $\mathfrak{R}(x)$. limitée aux abscisses des plans de partage correspondants.

La courbe représentative des variations de

$$\mathcal{S}(x) = \frac{\partial\mathfrak{R}}{\partial x}$$

est analogue à la courbe de sélectivité de circuits oscillants, à la fois par sa forme et par les utilisations qu'on peut en faire ; la figure 6 montre le découpage des courbes caractéristiques pour deux systèmes d'électrodes employés dans nos mesures d'électrophorèse.

Détermination pratique des courbes de sélectivité. — Les modèles plans sur plaques photographiques quadrillées permettent de déterminer $\mathcal{R}$ et $\mathcal{S}$ avec une assez bonne approximation. Les valeurs de E^2 mesurées dans chaque carré sont additionnées dans chaque rangée normale à $x'x$ et l'on peut ainsi tracer commodément les caractéristiques, la définition de $\mathcal{R}$ devenant :

$$(2') \qquad \mathcal{R} = 2\frac{\sum_0^x E^2 \Delta s}{\sum_{-\infty}^{+\infty} E^2 \Delta s}.$$

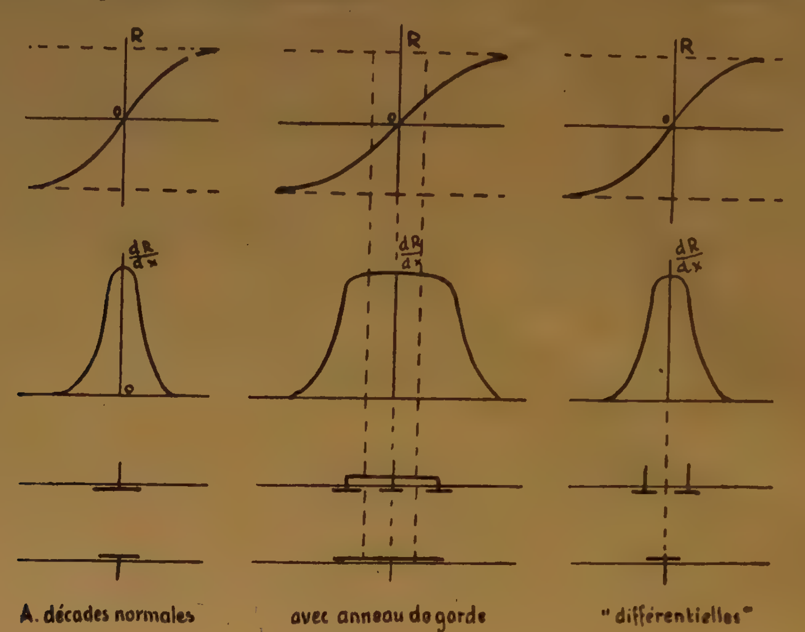


Fig. 6.

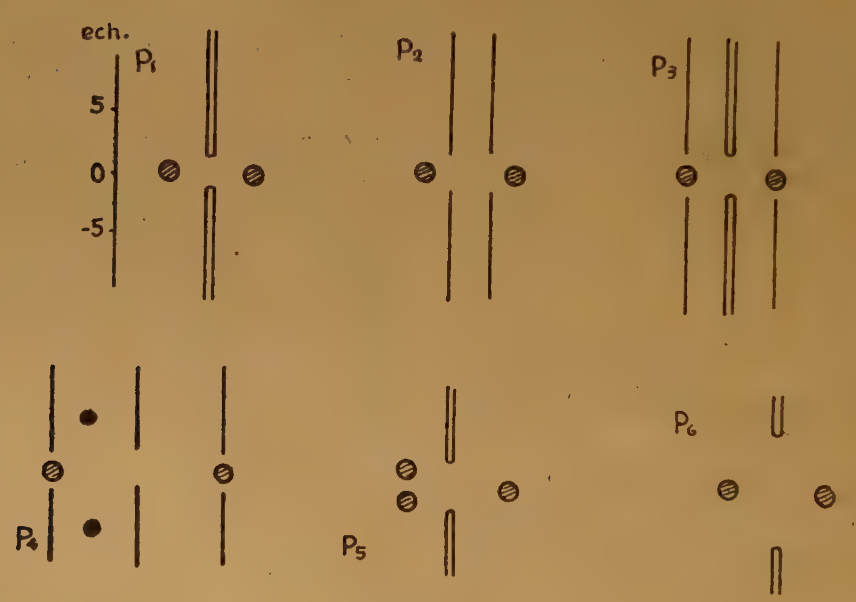


Fig 7.

Nota. — Les deux taches noires sur P_4 sont accidentelles

1 : P_1 sans écran
2 : P_1 avec écran
3 : P_2
4 : P_3

P_4

1 : P_5 sans écran
2 : P_5 avec écran

Bien entendu, les limites d'intégration du dénominateur sont toutes théoriques : au delà d'une certaine valeur de l'abscisse le champ n'a plus une valeur sensible, et la contribution de la couche correspondante (ou de la rangée correspondante) à la conductance devient négligeable.

Nous verrons ultérieurement une détermination possible de $\mathcal{R}$ sur la cellule d'électrophorèse même.

Les figures ci-après montrent comment évolue la forme des courbes suivant l'écartement relatif des électrodes, et le rôle que peut jouer un écran isolant. l'intérieur d'une bande très étroite, on est fondé à faire usage de cette bande pour l'étude de la répartition du courant en milieu hétérogène avec une bonne approximation ; nous ne saurions d'ailleurs prétendre, avec la méthode de calcul proposée, analyser rigoureusement le passage du courant entre des électrodes quelconques, et en déduire leur comportement en présence de gradients de conductivité, mais cette méthode semble pourtant conduire à quelques résultats intéressants, comme on pourra en juger dans la suite.

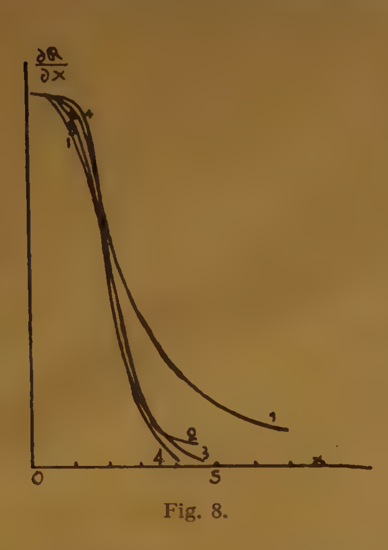


Fig. 8.

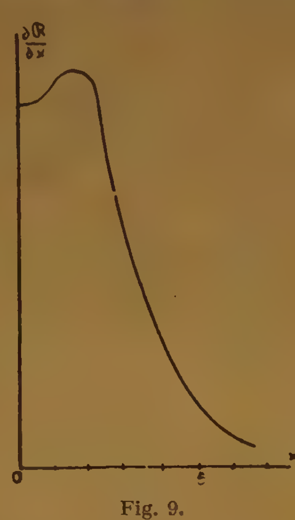


Fig. 9.

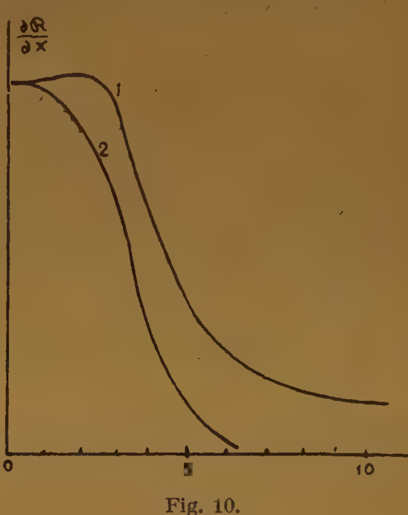


Fig. 10.

Utilisations des courbes de sélectivité

Remarque. — Dans toute la suite, pour chaque cas envisagé, nous étudierons les trois systèmes suivants : 2 électrodes, 2 électrodes avec anneau de garde, et 3 électrodes en montage différentiel.

1° *2 électrodes.* — Nous avons supposé jusqu'ici que χ était une constante ; or l'intérêt de ces calculs réside essentiellement dans le fait de pouvoir analyser les phénomènes en présence de gradients de conductivité.

Tant que $\chi = C^{ste}$, on peut écrire :

(4) $$C = 2K\chi = K\chi \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{G} dx = K \int_{-\infty}^{+\infty} \chi \mathcal{G} dx$$

Si, maintenant, $\chi \neq C^{ste}$, il est à présumer que la courbe $\mathcal{G}(x)$ se déforme, mais, dans la limite des gradients faibles effectivement rencontrés en électrophorèse, on peut considérer cette déformation comme petite, ce qui paraît découler de nos mesures sur maquettes planes. Ainsi, en admettant que les courbes, dans tout le domaine des gradients de conductivité où l'on se propose de les utiliser, se déforment à

Cela étant admis, on pourra utiliser la dernière forme de l'équation (4) sans faire l'hypothèse restrictive qui la conditionnait, et donner pour expression générale de la conductance C l'équation (5), où χ et $\mathcal{G}$ sont des fonctions de x :

(5) $$C = K \int_{-\infty}^{+\infty} \chi \mathcal{G} dx.$$

Quand la colonne liquide, dont la position par rapport aux électrodes est repérée par le paramètre u, se déplace devant les sondes, on a, en faisant

(6) $$x = X + u ;$$

(7) $$C(u) = K \int_{X=-\infty}^{X=+\infty} \chi(X+u) \mathcal{G}(X+u) dX$$

forme générale de la relation entre la courbe expérimentale $C(u)$ et la courbe cherchée $\chi(X)$.

2° *2 électrodes + anneau de garde.* — Conformément à ce qui a été vu page 322 en ce qui concerne les ensembles d'électrodes complexes, on limite dans ce cas le domaine d'intégration à celui qui correspond

aux électrodes de mesure, soit, par exemple $\Delta x = 2\,a$:

(8) $$C = K \int_{-a}^{+a} \chi \mathcal{S} dx.$$

3° *Electrodes différentielles.* — En appliquant la remarque précédente, et en supposant que le plan de partage du courant passe par l'origine, on a immédiatement :

(9) $$y = \frac{C_1}{C_2} = \frac{\int_0^{+\infty} \chi \mathcal{S} dx}{\int_{-\infty}^{0} \chi \mathcal{S} dx}.$$

Utilisations particulières

Les formules générales données précédemment ne présentent qu'un intérêt théorique, mais nous en donnerons des applications particulières, qui montreront tout le parti que l'on peut tirer des courbes de sélectivité pour interpréter les mesures de conductivité dans les circonstances rencontrées en électrophorèse.

Ménisque infiniment mince. — Nous examinerons en premier lieu ce premier cas de discontinuité mathématique, où l'on suppose que défile une colonne liquide formée de la superposition de deux liquides homogènes de conductivités χ_1 et χ_2, car il confère à la courbe de répartition une nouvelle signification physique.

1° *2 électrodes.* — Supposons

(10) $$\chi_2 = \chi_1(1 + \varepsilon) \quad \text{et} \quad \varepsilon \text{ petit}$$

L'application de la formule générale est élémentaire, et donne :

(11) $$C = K[(1 + \varepsilon)\chi_1 + (1 + \varepsilon)\mathfrak{R}\chi_1 + (1 - \mathfrak{R})\chi_1] = K\chi_1[2 + \varepsilon(1 + \mathfrak{R})].$$

Ainsi, $C(u)$ est fonction linéaire de $\mathfrak{R}(x)$; la courbe $\mathfrak{R}$ est semblable à la courbe représentant les variations de C. Inversement, on peut concevoir la possibilité, théorique tout au moins, de déterminer la courbe $\mathfrak{R}(x)$ connaissant la courbe $C(u)$, en faisant défiler dans la cellule d'électrophorèse même une colonne liquide de ce type, constituée par exemple par deux liquides non miscibles, de conductivités voisines.

2° *2 électrodes + anneau de garde.* — On peut écrire immédiatement :

(12) $$C = K\chi_1[\mathfrak{R}(a) - \mathfrak{R}(-a) + \varepsilon(\mathfrak{R} - \mathfrak{R}(-a))].$$

La courbe obtenue est semblable à la fraction de courbe $\mathfrak{R}$ relative à l'intervalle d'intégration.

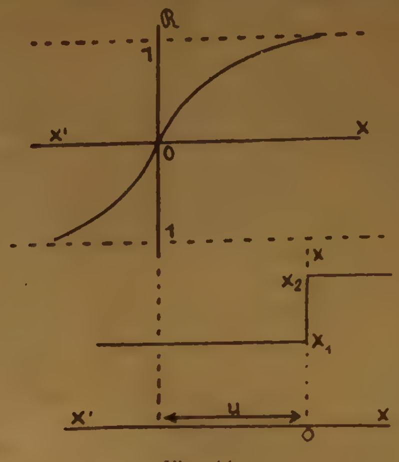


Fig. 11.

3° *Electrodes différentielles.* — Un ménisque infiniment mince pouvant être considéré comme la limite d'un ménisque réel, représentable par une courbe de Gauss, ce cas sera examiné en détail au paragraphe des ménisques réels ; nous donnerons néanmoins dès maintenant l'expression du rapport y qui est presque immédiate :

pour

(13) $$u < 0, \qquad y = \frac{1 + \varepsilon}{1 - \mathfrak{R}\varepsilon} \simeq 1 + \varepsilon(1 + \mathfrak{R})$$

pour

(14) $$u > 0, \qquad y = 1 + \varepsilon(1 - \mathfrak{R}).$$

En toute rigueur, la courbe est dissymétrique, mais, d'après la formule approchée, elle apparaît comme formée des deux moitiés d'une courbe semblable à la courbe de répartition.

$\chi(x)$ admet un développement. — Nous supposerons maintenant que, dans la région des électrodes, d'étendue $\Delta x = 2\,x_0$, au-delà de laquelle la courbe de sélectivité se confond pratiquement avec son asymptote, $\chi(x)$ est susceptible d'une représentation de la forme :

(15) $$\chi = \chi_0 + x\left(\frac{\partial \chi}{\partial x}\right)_0 + \frac{x^2}{2}\left(\frac{\partial^2 \chi}{\partial x^2}\right)_0$$

en faisant $u = o$ dans $x = X + u$.

1° *2 électrodes.* — L'équation générale (5) se décompose en trois intégrales définies dans le domaine $(-x_0, +x_0)$:

(14) $$C = K\left[\int_{-x_0}^{+x_0} \chi_0 \mathcal{S} dx + \int_{-x_0}^{+x_0} x\left(\frac{\partial \chi}{\partial x}\right)_0 \mathcal{S} dx + \int_{-x_0}^{+x_0} \frac{x^2}{2}\left(\frac{\partial^2 \chi}{\partial x^2}\right)_0 \mathcal{S} dx\right]$$

La première intégrale se ramène à 2 χ_0.

Les suivantes font intervenir les aires algébriques comprises entre les courbes $x\mathcal{G}(x)$ et $x^2\mathcal{G}(x)$ et l'axe $x'x$ soit $A_1 - A_2$ et $\mathcal{A}_1 + \mathcal{A}_2$:

L'expression de C est alors :

$$(17) \quad C = K\left[2\chi_0 + (A_1 - A_2)\left(\frac{\partial\chi}{\partial x}\right)_0 + \frac{1}{2}(\mathcal{A}_1 + \mathcal{A}_2)\left(\frac{\partial^2\chi}{\partial x^2}\right)_0\right]$$

Le facteur $A_1 - A_2$ étant très petit pour un ensemble d'électrodes bien symétriques, l'erreur sur la conductivité provient surtout du terme en $\left(\frac{\partial^2\chi}{\partial x^2}\right)_0$; Ainsi, au niveau d'une surface de séparation réelle, suffisamment étalée pour vérifier l'hypothèse de départ, et où $\frac{\partial^2\chi}{\partial x^2}$, s'annule, on atteint la valeur exacte de la conductivité. Plus généralement, si l'ensemble d'électrodes est parfaitement symétrique, tout comme la surface de séparation, si, donc χ admet un développement en série de la forme

$$(15') \quad \chi = \chi_0 + \sum \frac{x^{2n+1}}{(2n+1)!}\left(\frac{\partial^{(2n+1)}\chi}{\partial x^{2n+1}}\right)_0$$

toutes les intégrales seront nulles et l'on atteindra la valeur exacte de la conductivité, soit χ_0, donnée par la première intégrale, non nulle.

Reprenant notre développement limité initial, nous pouvons calculer l'écart entre la conductivité réelle et la conductivité fournie par l'expérience, soit :

$$(18) \quad \chi_c - \chi_0 = \frac{1}{2}\left[(A_1 - A_2)\left(\frac{\partial\chi}{\partial x}\right)_0 + \frac{1}{2}(\mathcal{A}_1 + \mathcal{A}_2)\left(\frac{\partial^2\chi}{\partial x^2}\right)_0\right]$$

On peut encore considérer que l'on atteint la valeur de la conductivité, non pas à l'origine, mais en un point d'abscisse h, définie par l'équation

$$(19) \quad \chi_c = \chi_0 + h\left(\frac{\partial\chi}{\partial x}\right)_0 ;$$

h a pour expression

$$(20) \quad h = \frac{1}{2}\left[(A_1 - A_2) + \frac{1}{2}(\mathcal{A}_1 + \mathcal{A}_2)\left(\frac{\partial^2\chi}{\partial x^2}\right)_0 \Big/ \left(\frac{\partial\chi}{\partial x}\right)_0\right]$$

Si $\left(\frac{\partial\chi}{\partial x}\right)_0$ devait s'annuler sans $\left(\frac{\partial^2\chi}{\partial x^2}\right)_0$, il faudrait naturellement pousser le développement.

2° *Electrodes différentielles.* — L'application de la formule générale donne, en suivant la méthode précédente, l'expression de y :

$$y = \frac{C_1}{C_2} = \frac{K\left[\chi_0 + A_1\left(\frac{\partial\chi}{\partial x}\right)_0 + \frac{\mathcal{A}_1}{2}\left(\frac{\partial^2\chi}{\partial x^2}\right)_0\right]}{K\left[\chi_0 - A_2\left(\frac{\partial\chi}{\partial x}\right)_0 + \frac{\mathcal{A}_2}{2}\left(\frac{\partial^2\chi}{\partial x^2}\right)_0\right]} \simeq 1 + (A_1 + A_2)\left(\frac{\frac{\partial\chi}{\partial x}}{\chi}\right)_0 + \frac{\mathcal{A}_1 - \mathcal{A}_2}{2}\left(\frac{\frac{\partial^2\chi}{\partial x^2}}{\chi}\right)_0$$

On voit que l'on atteint $\frac{1}{\chi}\frac{\partial\chi}{\partial x}$ avec une approximation d'autant meilleure que le facteur $\mathcal{A}_1 - \mathcal{A}_2$ est plus petit, et, donc, que les électrodes sont plus symétriques.

Contrairement au cas précédent, même pour un ménisque parfaitement symétrique, on prévoit que les coefficients des dérivées impaires de χ ne peuvent s'annuler, et l'on ne peut obtenir exactement $\frac{1}{\chi}\frac{\partial\chi}{\partial x}$.

3° *2 électrodes + anneau de garde.* — Nous supposerons, pour simplifier, que, dans le domaine couvert par les électrodes, soit $2a$, la fonction $\mathcal{G}(x)$ est constante :

$$\mathcal{G} = \mathcal{G}_0$$

La première intégrale de (16) a pour valeur $2\,a\,\mathcal{G}_0\chi_0$. La deuxième est évidemment nulle, car

$$\int_{-a}^{+a} x\mathcal{G}dx = 0$$

Calculons la troisième :

$$\int_{-a}^{+a} x^2\mathcal{G}dx = 2\,\frac{a^3}{3}\,\mathcal{G}.$$

La valeur cherchée est donc :

$$\frac{a^3}{3}\left(\frac{\partial^2\chi}{\partial x^2}\right)_0 \mathcal{G}_0.$$

La conductance C prend la forme simple suivante :

$$(22) \quad C = Ka\mathcal{G}_0\left[2\chi_0 + \frac{a^3}{3}\left(\frac{\partial^2\chi}{\partial x^2}\right)_0\right]$$

On remarquera, comme dans le cas précédent ; que l'on atteint la valeur réelle de la conductivité au niveau d'une surface de séparation vérifiant notre hypothèse de départ, et que l'erreur est, dans le cas général :

$$(23) \quad \chi_c - \chi_0 = \frac{a^2}{6}\left(\frac{\partial^2\chi}{\partial x^2}\right)_0.$$

L'abscisse du point où l'on mesure effectivement la conductivité a pour expression :

$$h = \frac{a^2}{6}\left(\frac{\partial^2\chi}{\partial x^2}\bigg/\frac{\partial\chi}{\partial x}\right)_0 \qquad (24)$$

Mesures sur les ménisques réels. — a) *Conventions.* — Nous procéderons à une étude graphique, qui s'opérera de la façon suivante :

La courbe de sélectivité relative aux électrodes envisagées est supposée connue ; pour des électrodes ordinaires, nous nous imposons un profil analogue à un profil réel, symétrique, et considérons séparément les conductances C_1 et C_2 relatives à chacune des moitiés ; pour tracer les courbes $C(u)$, nous portons en ordonnées $C = C_1 + C_2$ et, pour tracer les courbes « dérivées », nous supposerons l'une des électrodes dédoublée, C_1 et C_2 étant les conductances relatives à chaque élément ; nous portons donc en ordonnées le rapport $C_1C_2 = y$.

Pour les électrodes munies d'un anneau de garde, nous pouvons procéder identiquement, ce qui permet d'envisager le cas de l'anneau de garde appliqué aux électrodes différentielles, mais nous assignons à la courbe de sélectivité une forme linéaire, fait d'ailleurs pratiquement justifié.

Par ailleurs, nous nous donnons quatre séries de surfaces de séparation fictives, analogues aux ménisques réels, chacune étant représentable par une courbe d'équation

$$\chi = 1 + \varepsilon(X) \qquad (\varepsilon(0) = 0),$$

dont la dérivée est une fonction de Gauss de la forme :

$$\frac{\partial x}{\partial X} = A \cdot 10^{-\frac{X^2}{l^2}}$$

Chaque série est caractérisée par son paramètre d'étalement l et les hauteurs des diverses courbes y sont en progression géométrique de raison 2.

Enfin, une série limite est caractérisée par un paramètre d'étalement nul, ce qui constitue le ménisque parfait, infiniment mince.

b) *Méthodes de calcul.* — Nous donnant d'abord une courbe $\chi = 1 + \varepsilon(X)$ comprise entre deux asymptotes d'équations

$$\chi = 1 + \frac{\Delta\chi}{2}, \qquad \chi = 1 - \frac{\Delta\chi}{2},$$

nous obtenons, pour chaque position de la courbe de sélectivité (repérée par le paramètre u) par rapport à la courbe $\chi(X)$ les valeurs de C_1 et C_2 par intégration graphique, selon les formules suivantes :

$$C_1 = \sum_{x=0}^{x=+\infty} \chi\mathcal{G}\Delta x = \sum_{x=0}^{x=+\infty} \mathcal{G}\Delta x + \sum_{x=0}^{x=\infty} \varepsilon\mathcal{G}x.$$

La première somme étant une constante C_0,

$$C_1 = C_0 + \sum_{x=0}^{x=+\infty} \varepsilon\mathcal{G}\Delta x = C_0 + \Sigma_1$$

de même,

$$C_2 = C_0 + \sum_{x=-\infty}^{x=0} \varepsilon\,\mathcal{G}\Delta x = C_0 + \Sigma_2$$

On en déduit ensuite simplement les valeurs correspondantes de C_1 et C_2 pour toutes les courbes de la série, en remarquant que, si $\Delta\chi$ devient $\frac{\Delta\chi}{n}$, χ devient $1 + \frac{\varepsilon}{n}$, C_1 et C_2 deviennent respectivement :

$$C_1 = C_0 + \frac{1}{n}\Sigma_1$$

$$C_2 = C_0 + \frac{1}{n}\Sigma_2$$

Ainsi, si les valeurs de C_1 et C_2 pour un point d'une courbe sont $C_0 + \Sigma_1$, et $C_0' + \Sigma_2$, les valeurs correspondantes pour les courbes immédiatement voisines sont :

$$C_0 + 2\Sigma_1 \quad \text{et} \quad C_0 + 2\Sigma_2$$

et

$$C_0 + \frac{\Sigma_1}{2} \quad \text{et} \quad C_0 + \frac{\Sigma_2}{2}.$$

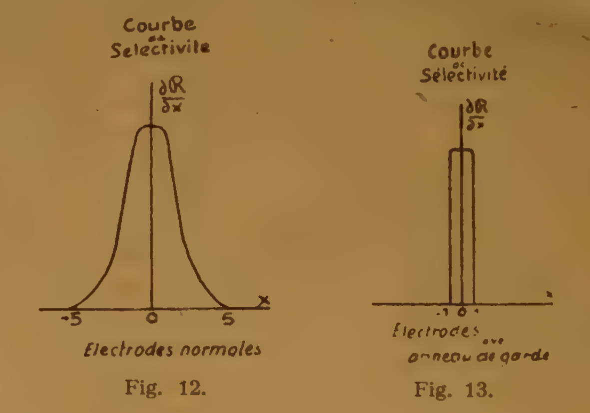


Fig. 12. Fig. 13.

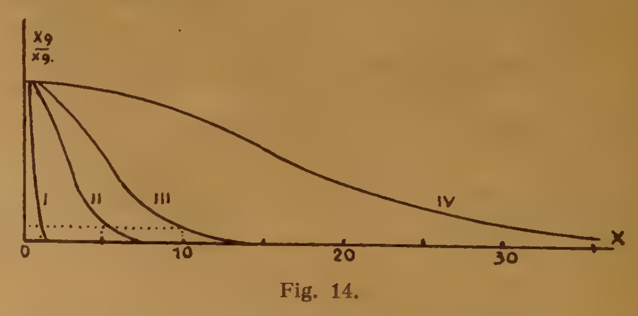


Fig. 14.

Les figures ci-dessus donnent les courbes de base : courbes de sélectivité, et les quatre courbes de Gauss dont une seule moitié est représentée.

Les planches suivantes donnent les séries de courbes $y(u)$. La série 0 correspond au ménisque limite. Les petits chiffres donnent les hauteurs maxima multipliées par 10^4.

Planche I. *Electrodes normales*

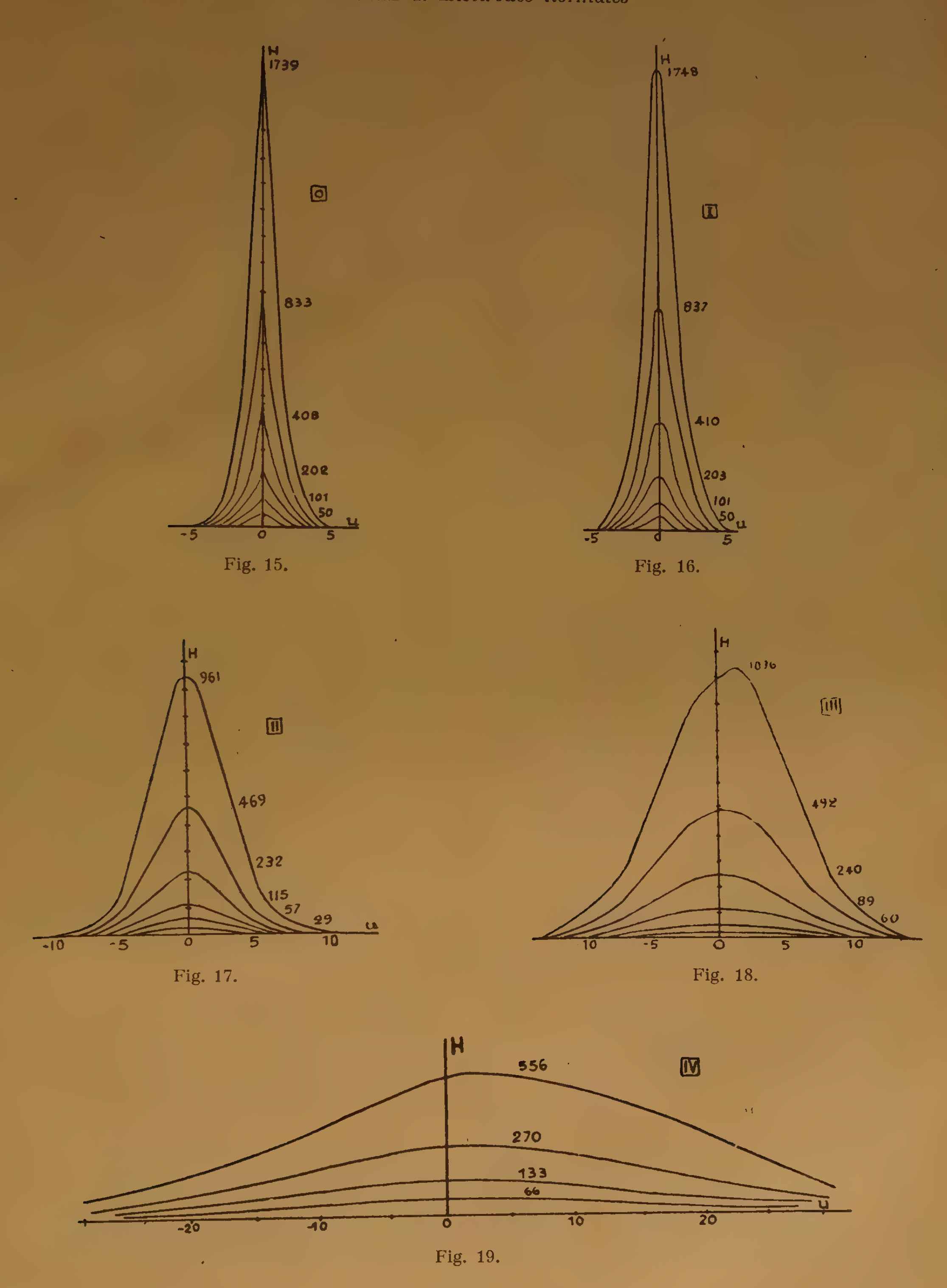


Fig. 15.

Fig. 16.

Fig. 17.

Fig. 18.

Fig. 19.

PLANCHE II. — *Electrodes avec anneau de garde*

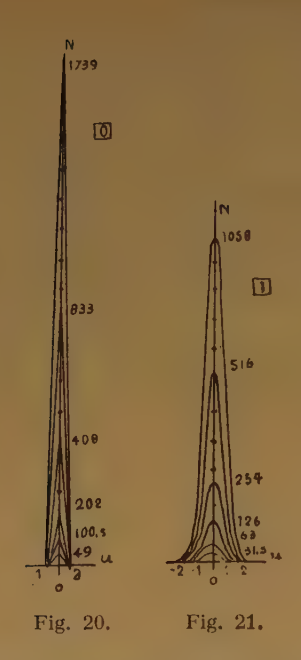


Fig. 20. Fig. 21.

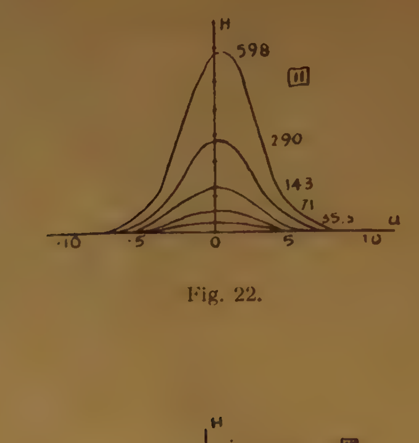


Fig. 22.

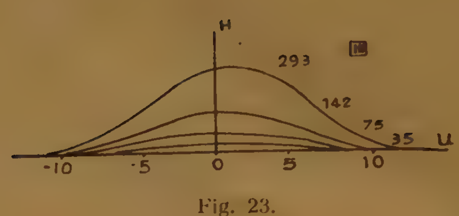


Fig. 23.

c) *Analyse des courbes.* — Remarquons tout d'abord que, si les courbes représentatives de C(u)

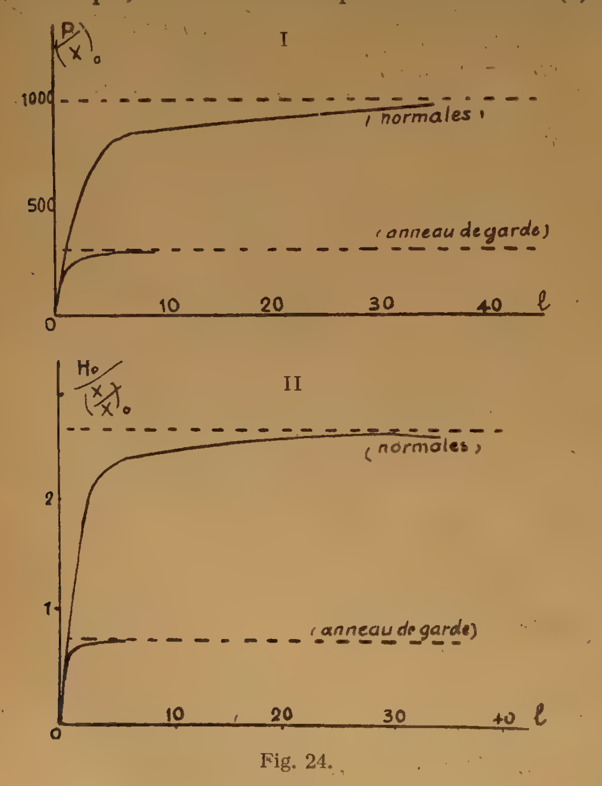


Fig. 24.

pour une série sont affinés par rapport à l'axe des abscisses, par construction (ces courbes ne sont pas représentées) il n'en est pas de même des courbes dérivées, affectées d'une certaine distorsion, liée d'une part à la forme de la courbe de sélectivité et, d'autre part, au fait que l'ordonnée représente $\frac{1}{\chi}\frac{\partial\chi}{\partial x}$ et non $\frac{\partial\chi}{\partial x}$; cette dernière distorsion est donc croissante avec $\Delta\chi$; les courbes en cloche obtenues affectent un léger décalage vers les u positifs, autrement dit, avec nos conventions de signes, quand u croît de $-\infty$ à $+\infty$, le passage d'un ménisque est repéré avec un certain retard. On obtiendrait évidemment des courbes symétriques représentant effectivement $\frac{\partial\chi}{\partial x}$, à la première composante de distorsion près, s'il était possible d'atteindre expérimentalement $C_1 - C_2$.

Si les courbes C(u) permettent d'atteindre exactement χ_0 (soit 1 avec nos conventions) — but cherché en vue du calcul exact des mobilités ioniques — et les valeurs asymptotiques de χ, $\left(\text{soit } 1+\frac{\Delta\chi}{2} \text{ et } 1-\frac{\Delta\chi}{2}\right)$, elles devraient théoriquement permettre d'atteindre également $\left(\frac{\partial\chi}{\partial x}\right)_0$ connaissant leur pente à l'origine p_0. Le graphique de la figure 24 représentant les variations du rapport $\left(\frac{P}{\chi'}\right)_0$, avec l'étalement l, montre que ce rapport tend vers une limite quand l'étalement augmente indéfiniment, et permet d'évaluer l'étalement minimum compatible

avec une évaluation de $\left(\frac{\partial \chi}{\partial x}\right)_0$ entachée d'une erreur relative inférieure à un rapport donné. On voit combien cet étalement minimum est diminué par l'emploi d'un anneau de garde ; par contre, la sensibilité, plus constante, il est vrai, est beaucoup plus faible.

L'utilisation des courbes $y(u)$ consiste à en tirer $\left(\frac{\chi'}{\chi}\right)_0$, connaissant la hauteur H. de leur maximum, et, $\Delta\chi$, après avoir planimètré leur surface $\mathcal{A}$. Le graphique II figure les variations du rapport $H^0 \Big/ \left(\frac{\chi'}{\chi}\right)_0$ avec l'étalement l ; il est manifeste que ces dernières courbes rejoignent beaucoup plus vite leur asymptote que celles du graphique I.

localisées dans une bande assez étroite, ce qui justifie l'emploi de la planimétrie pour déterminer les valeurs de $\Delta\chi$, même avec un faible étalement. Figurent également les courbes représentatives des variations de $\log_{10} H_0$ à $\Delta\chi$ constant (en pointillé) ; ces dernières courbes ont naturellement une asymptote chacune, H tendant vers une limite quand la surface de séparation devient infiniment mince ; inversement, elles représentent la variation de hauteur d'un ménisque s'aplatissant peu à peu, par diffusion par exemple. Le graphique IV est relatif aux électrodes avec anneau de garde. Il est à noter que ces calculs ont étépoussés jusqu'à des valeurs de $\Delta\chi$ bien supérieures à celles rencontrées en électrophorèse.

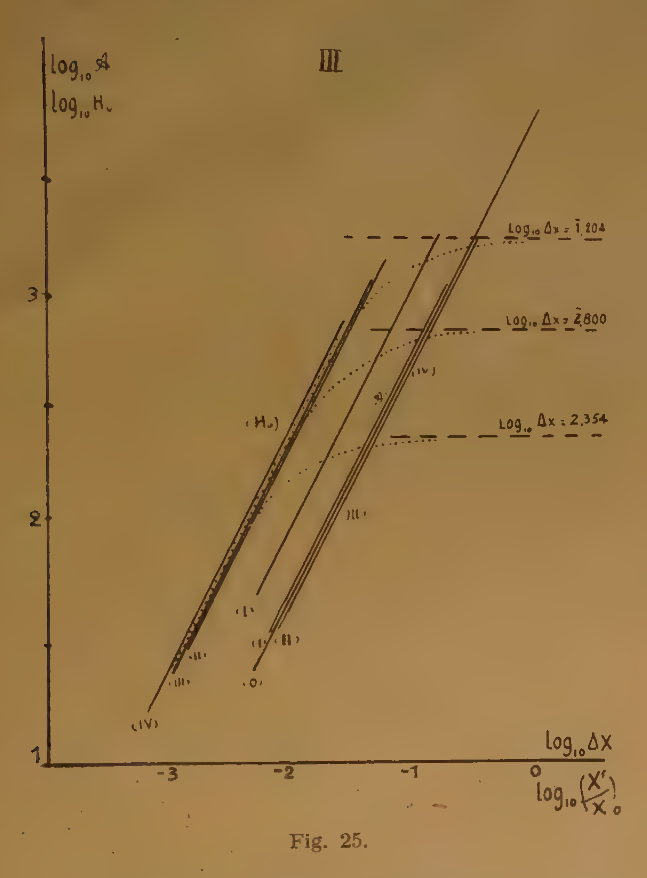


Fig. 25.

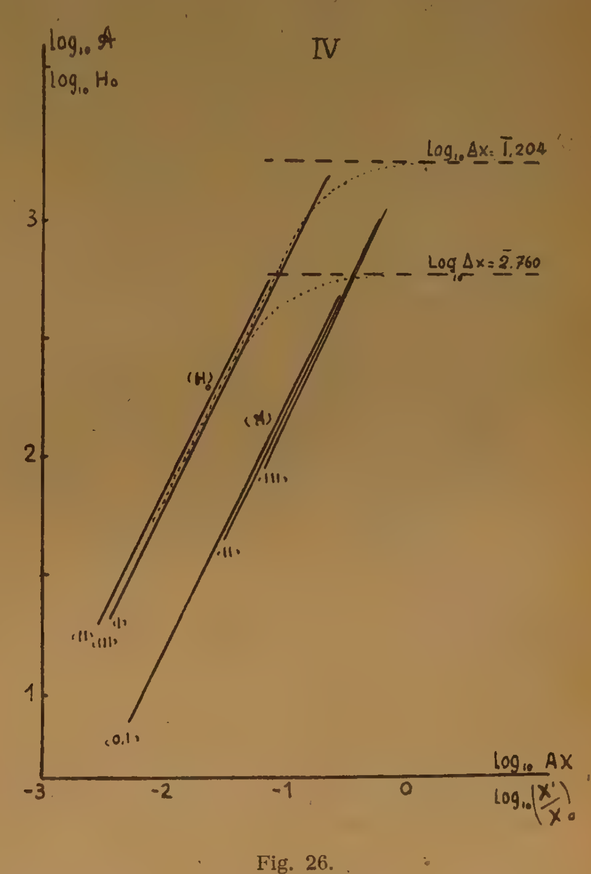


Fig. 26.

Le graphique III figure les variations de $\log_{10} H_0$ en fonction de $\log_{10}\left(\frac{\chi'}{\chi}\right)_0$ et celles de $\log_{10}\mathcal{A}$ ($\mathcal{A}$ est exprimée en unités arbitraires), en fonction de $\log_{10}\Delta\chi$ à étalement l constant. On voit que, pour chaque valeur de l'étalement (repéré par le numéro d'ordre de série) les courbes sont très sensiblement des droites, et que les droites relatives aux aires sont

Etude du pouvoir de résolution. — a) *Conventions — Méthodes de calcul.* — L'étude précédente sur un ménisque isolé ne présente qu'un intérêt limité : ordinairement, on se trouve en présence d'une juxtaposition de ménisques de grandeur, de paramètre d'étalement, et d'écartement très variables, que les électrodes doivent séparer, les courbes expérimentales $C(u)$ et $y(u)$ devant représenter aussi fidèlement que

possible les variations de $\chi(x)$ et de $\frac{\partial\chi}{\partial x}(x)$. Or les cas rencontrés présentent une telle diversité qu'il serait vain de vouloir les envisager tous dans cette étude ; cependant, pour nous rendre compte dans une certaine mesure du pouvoir de résolution des électrodes, nous traiterons un cas particulier, celui de deux ménisques identiques, au niveau de chacun desquels la dérivée de la conductivité est une fonction de Gauss, séparés par une distance égale à deux fois leur paramètre d'étalement l.

Nous plaçons l'origine de l'axe X'X au minimum de $\frac{\partial\chi}{\partial X}$, à égale distance de chaque ménisque, en un point où cette dérivée vaut donc le cinquième de sa valeur maxima, étant donnée notre définition antérieure du paramètre l. D'une extrémité à l'autre de la courbe $\frac{\partial\chi}{\partial X}(X)$, χ varie entre $1 - \Delta\chi$ et $1 + \Delta\chi$. Cela mis à part, nos conventions et méthodes de calcul demeurent celles du paragraphe précédent.

b) *Examen des courbes.* — La figure 27 montre les quatres séries de courbes de base, dont une seule moitié est représentée. Les courbes de sélectivité ont déjà été données.

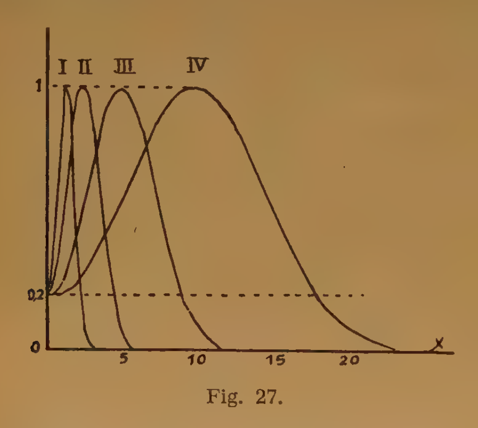


Fig. 27.

La planche I figure les courbes $y(u)$ pour des électrodes ordinaires, et la planche II, pour des électrodes avec anneau de garde.

L'examen de ces planches appellerait des remarques identiques aux précédentes en ce qui concerne les aires planimétrées et les hauteurs de pointes ; si la planimétrie paraît encore justifiée pour deux ménisques contigus, pour déterminer les $\Delta\chi$, on semble fondé à étendre cette règle aux ensembles de plus de deux ménisques, au moins pour la valeur d'écartement relatif choisie. Une dissymétrie apparaît naturellement entre les hauteurs des deux pointes, provenant de ce que, si les accroissements absolus de conductivité sont identiques à chaque ménisque, les accroissements relatifs ne le sont pas ; ce fait est à rapprocher de la dissymétrie déjà observée sur un ménisque unique. On note, par ailleurs, un léger rapprochement des deux pointes, lié à la forme même

Planche I

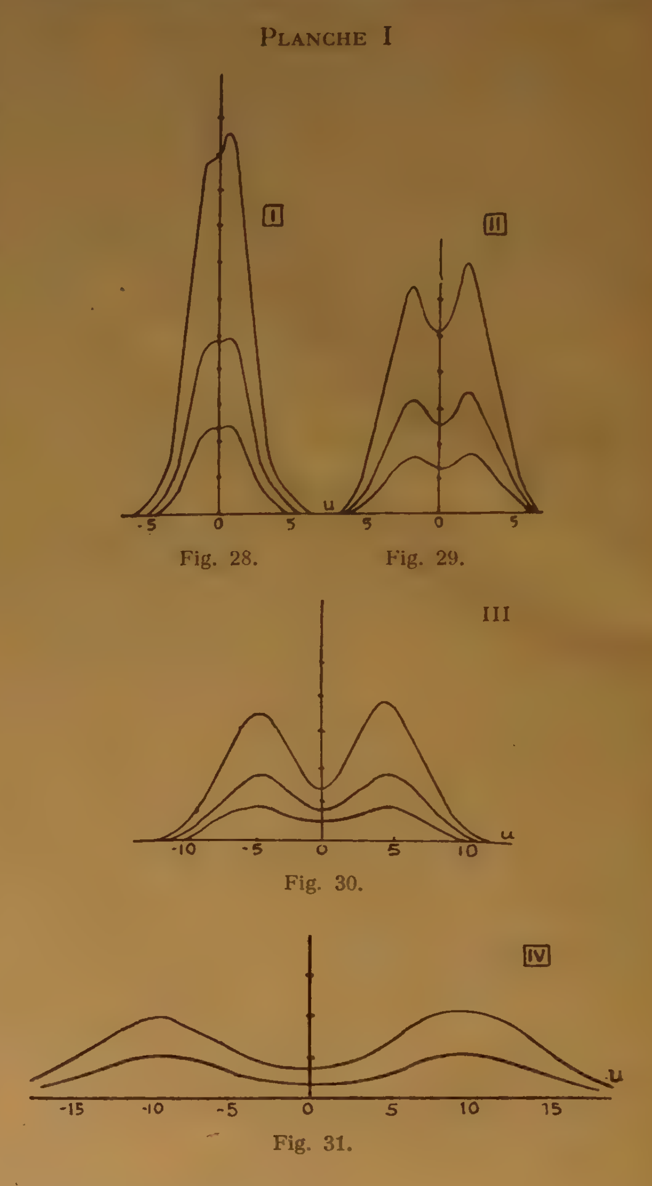


Fig. 28. Fig. 29. Fig. 30. Fig. 31.

de la courbe de sélectivité.

Nous nous attacherons plus particulièrement à étudier la séparation des deux ménisques.

Le rapport de la valeur minima de $\frac{\partial\chi}{\partial X}$ à sa valeur maxima, soit 0,2 par convention, égal au rapport des ordonnées (soit h_0) des courbes $\frac{\partial\chi}{\partial X}(X)$ et au rapport des pentes (soit p_0) des courbes $\chi(X)$ aux points corres-

Planche II

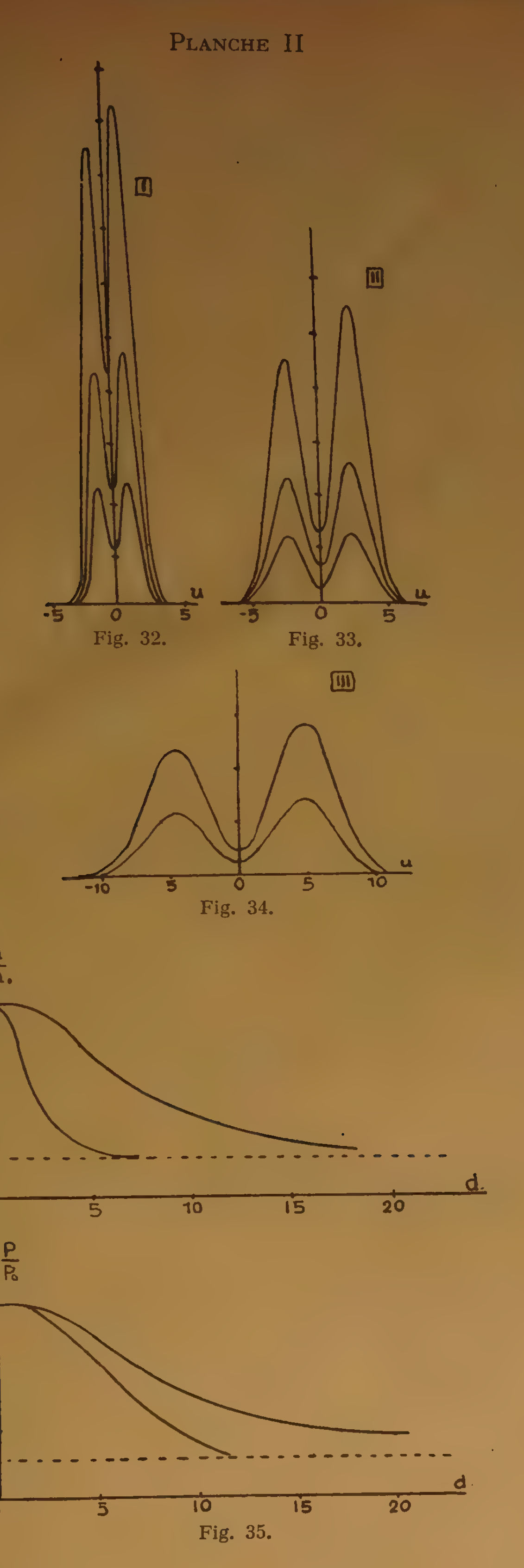


Fig. 32. Fig. 33.

Fig. 34.

Fig. 35.

pondants, peut être pris comme référence pour représenter la séparation des deux ménisques. Si nous considérons maintenant les valeurs p et h tirées des courbes calculées, nous obtenons les deux diagrammes de la page suivante, figurant respectivement les variations de p/p_0. et de h/h_0. en fonction de l'écartement d des ménisques, pour des électrodes sans et avec anneau de garde.

Vu la dissymétrie des courbes $y(u)$, h a été calculé à partir de l'ordonnée à l'origine de la droite tangente aux deux pointes ; cette ordonnée arrive d'ailleurs à se confondre avec la hauteur de pointe pour les $\Delta\chi$ les plus faibles, où la symétrie devient plus apparente.

Ces diagrammes montrant comment les rapports p/p_0 et h/h_0 tendent asymptotiquement vers l'unité quand l'écartement d croît, outre l'intérêt patent de l'anneau de garde, font encore ressortir les avantages des électrodes différentielles, pour lesquelles les courbes rejoignent bien plus rapidement leur asymptote.

RÉSUMÉ ET CONCLUSION

(Références aux deux premiers articles)

Les mesures de mobilités ioniques par la méthode des ménisques introduite par Mac Innes, et adaptée aux mélanges protéiques par Tiselius, se compliquent du fait de la non-uniformité de la conductivité tout au long de la colonne liquide, conductivité dont l'évaluation exacte est indispensable pour connaître le champ électrique réel sous l'action duquel migrent les ions, et calculer ainsi leurs mobilités. Si des dispositifs particuliers permettent de déterminer les lois de variation du champ ou de la conductivité, et de passer ainsi outre à cette difficulté, on peut, d'un autre côté, songer à utiliser ces variations mêmes pour le repérage des surfaces de séparation, qui se fait d'ordinaire par des procédés optiques. C'est dans cette voie que nous nous sommes engagé.

Après avoir essayé des mesures potentiométriques avec électrodes-sondes, nous avons adopté un principe général consistant à effectuer les mesures en courant alternatif, une fois la séparation électrophorétique achevée, en faisant défiler la colonne liquide devant un système d'électrodes approprié ; on obtient ainsi, en portant en ordonnées la différence de potentiel entre deux sondes, et en abscisses la position de la colonne liquide, des courbes dont la pente est fonction linéaire de la conductivité en chaque point ; mais, la méthode des sondes potentiométriques nous a paru, malgré les améliorations apportées, insuffisante pour résoudre les mélanges complexes de protéines.

Procédant alors à une étude critique du dispositif de Lagercrantz, le plus précis jusqu'alors, qui fournit directement la conductivité en chaque point de la colonne liquide avec une bonne précision, nous avons réussi, en opposant deux cellules, à minimiser l'influence des variations de température, et, en concentrant les lignes de courant à l'intérieur de l'espace inter-électrodes par un anneau de garde, pu augmenter dans une très notable proportion le pouvoir de résolution ; ainsi, pour une séparation peu poussée, on peut faire correspondre à chaque ménisque visible sur le diagramme optique un point d'inflexion sur le diagramme conductimétrique.

Malgré les progrès réalisés, si ces diagrammes sont largement suffisants pour déterminer les conductivités en vue de l'obtention de mobilités correctes, la recherche des points d'inflexion est délicate, et rend le repérage des ménisques par ce seul moyen très aléatoire. Aussi, avons-nous mis au point un système de trois électrodes fournissant directement la dérivée de la conductivité, tout comme les dispositifs optiques donnent la dérivée de l'indice. Là encore, l'emploi d'un anneau de garde nous a donné un très net accroissement du pouvoir de résolution ; mais des résultats intéressants ont été obtenus plus simplement en concentrant les lignes de courant par des écrans isolants.

Considérant le chemin parcouru, nous constatons essentiellement que chaque procédé nouveau a fourni la courbe dérivée de la courbe obtenue avec le précédent ; indépendamment du perfectionnement des techniques, cette évolution même était à elle seule un facteur de précision croissante, car une erreur donnée revêtait d'autant moins d'importance que l'ordre de dérivation était plus élevé : alors que d'imperceptibles accidents sur une courbe où les ménisques se manifestent par des changements de pente rendent leur repérage incertain, aucune incertitude n'est possible sur les diagrammes où ils apparaissent sous forme de pointes. De plus, en supposant une dérive possible des constantes des appareils, notamment dans une méthode de déviation, cette dérive demeure incontrôlable, sauf dans le cas des diagrammes dérivés du dernier type, où l'on peut vérifier que la déviation reprend bien sa valeur initiale en fin de compensation.

La recherche d'un pouvoir de résolution toujours plus grand, question essentielle, ne peut se faire uniquement dans la voie d'une réduction de la taille des électrodes, dont la capacité prend alors une valeur prohibitive, si l'on descend nettement en dessous de la surface limite fixée par la loi de Kohlrausch ; un platinage poussé rend les mesures possibles, mais les électrodes adsorbent alors les protéines (cf. Lagercrantz) : lorsque des couches liquides de composition variable défilent devant elles, elles paraissent en quelque sorte « conserver le souvenir des couches précédentes » jusqu'à la désorption de la protéine ancienne et l'adsorption de la nouvelle ; il s'ensuit une diminution du pouvoir de résolution, ce qui va à l'encontre du but poursuivi. Cette diminution échappe actuellement au calcul.

Cet aspect de la question mis à part, l'élément important demeure la répartition du courant entre les électrodes, dont nous avons tenté de systématiser l'étude par une méthode d'analyse mathématique approchée, qui, tout en n'ayant que la valeur d'une approximation, permet cependant d'aboutir à quelques résultats intéressants, en établissant lajelation entre les courbes expérimentales et la loi réelle de variation de la conductivité, notamment dans les cas d'un et de deux ménisques représentables par des courbes de Gauss.

Les conclusions de cette étude font ressortir les avantages des diagrammes dits « dérivés », sans compter celui d'une interprétation beaucoup plus intuitive.

Quoi qu'il en soit, si les diagrammes conductimétriques sont dès lors utilisables pour déterminer les mobilités ioniques, et même pour repérer les surfaces de séparation, ils sont actuellement impuissants à fournir la concentration de chaque constituant d'un mélange séparé. En effet, si l'accroissement d'indice de réfraction au niveau d'un ménisque est essentiellement lié à la présence de l'ion protéique correspondant d'un côté de ce ménisque, s'il est proportionnel à sa concentration avec un facteur de proportionnalité pratiquement constant, une relation semblable ne peut être établie pour l'accroissement de conductivité qu'avec un facteur extrêmement complexe, fonction de la concentration et de la mobilité de tous les ions présents de part et d'autre du ménisque (cf. Svensson. fonction B) ; ce facteur est pratiquement inaccessible à l'expérience dans les cas usuels, et sa constance est loin d'être assurée.

Il n'en est pas moins vrai que le diagramme électrique peut être un adjuvant précieux du diagramme optique, et semble être seul à pouvoir le remplacer pour l'étude des colloïdes opaques ou trop fortement colorés.

DÉTERMINATION DE POTENTIELS D'IONISATION PAR SPECTROGRAPHIE DE MASSE.

par G. NIEF (Commissariat à l'Énergie Atomique, Service de Chimie Physique)

Manuscrit reçu le 1/5/51

RÉSUMÉ

Nous nous sommes proposé de déterminer les potentiels d'ionisation d'un certain nombre de vapeurs organiques pour lesquelles les valeurs données par la littérature sont très variables. Par exemple, pour le méthane ces valeurs s'échelonnent entre 13,05 et 14,4 volts.

Le spectromètre de masse permet en principe la détermination du potentiel d'ionisation de la façon suivante : l'appareil étant réglé sur la masse de la molécule simplement ionisée, on fait décroître la tension d'accélération des électrons jusqu'à disparition du pic. La tension des électrons est alors égale au potentiel d'ionisation.

En pratique, les phénomènes observés sont plus complexes. La courbe d'efficacité d'ionisation (courant ionique en fonction de la tension d'accélération des électrons) ne se réduit pas à une droite coupant l'axe des tensions à angle vif, mais traîne pendant plusieurs volts le long de cet axe.

Ceci est dû en partie à ce que le faisceau d'électrons n'est pas monoénergétique. Émis par un filament chaud, les électrons possèdent une dispersion d'énergie due à l'agitation thermique. D'autre part, il n'est pas possible de rendre la chambre d'ionisation rigoureusement équipotentielle : les fentes nécessaires pour le passage des électrons et des ions laissent pénétrer des champs de fuite ; de plus un champ électrique est indispensable pour extraire les ions formés.

Différentes méthodes ont été proposées pour interpréter les résultats ([1], [2], [3]). Celle qui nous a semblé la plus fondée et qui nous a donné les résultats les plus reproductibles est celle de la « pente critique » ([3]) de Honig. Elle consiste à tracer la courbe d'efficacité d'ionisation en coordonnées semi-logarithmiques.

Du côté des faibles potentiels, cette courbe se confond avec une droite de pente p. Des considérations théoriques (3) montrent que, au point correspondant au potentiel d'ionisation, la tangente a une pente p_c voisine de $\frac{2}{3}\,p$ (fig. 1).

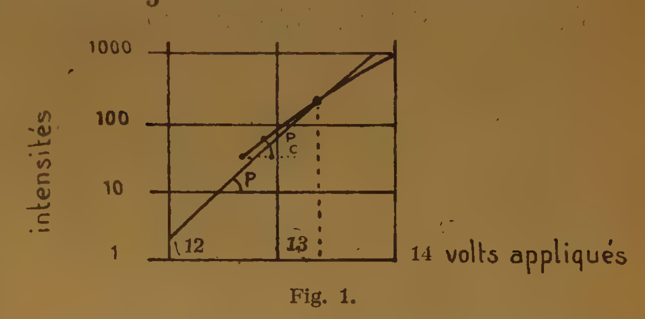


Fig. 1.

Expérimentalement, ce point est déterminé à 0,03 volts près, et la reproductibilité d'une expérience à l'autre est meilleure que 0,1 volt.

Pour pouvoir faire ce genre d'expériences, il a fallu adjoindre au spectromètre (appareil CSF type Nier, à déviation de 90°) un dispositif de mesure précis de la tension entre le filament et la chambre d'ionisation.

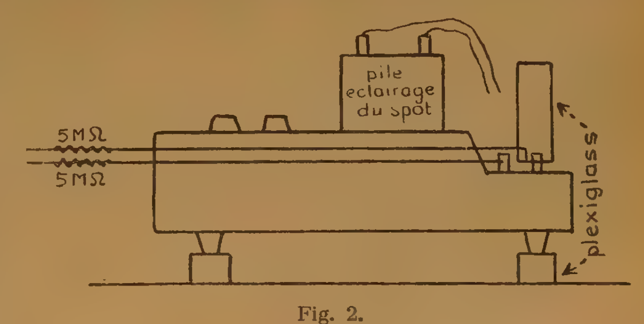


Fig. 2.

L'appareil de mesure est un galvanomètre portatif AOIP. Comme il se trouve placé au potentiel + 2.000 V. par rapport à la terre, il a fallu isoler l'appareil ainsi que la pile d'éclairage du spot par des pieds en plexiglass. Dans ces conditions, le 0 du galvanomètre est stable à 0,1 division près (0,03 volts) et les courants de fuite sont négligeables (fig. 2).

Mode opératoire. Résultats. — L'étalonnage a été fait à partir de l'argon et du xénon, pour déterminer d'une part la constante additive due aux potentiels de contact, d'autre part l'erreur d'étalonnage du galvanomètre.

Nous avons pris comme valeur pour l'argon 15,77 volts et pour le xénon 12,14 volts. Nous avons constaté, ce qui a déjà été signalé par différents expérimentateurs, que la valeur du potentiel d'ionisation déterminée de la façon indiquée plus haut présente des variations d'un jour à l'autre, variations tout à fait aléatoires qui atteignent 0,2 volt. Elles sont dues, tout au moins en partie, aux différences de potentiel de contact qui dépendent de l'état de propreté des surfaces. On a aussi observé une dérive se traduisant par une diminution du potentiel d'ionisation apparent d'environ 0,1 volt au cours d'une journée.

Pour nous affranchir de ces phénomènes, nous avons opéré de la façon suivante : le gaz à étudier est mélangé avec un gaz de référence dont le potentiel d'ionisation est connu avec précision. On relève les courbes d'efficacité d'ionisation, alternativement pour le gaz de référence et le gaz à étudier, 3 fois pour le gaz de référence et 2 fois pour le gaz à étudier, et on admet comme valeur de V :

$$V = V_0 + \frac{G_1 + G_2}{2} - \frac{R_1 + R_2 + R_3}{3}$$

V étant le potentiel d'ionisation du gaz étudié.

V_0 étant le potentiel d'ionisation du gaz de référence.

G_1, G_2 les résultats des 2 mesures pour le gaz étudié.

R_1,R_2,R_3 les résultats des 3 mesures pour le gaz de référence.

En opérant de cette façon, nous n'avons pas trouvé de différences significatives entre les potentiels d'ionisation d'un corps déterminé en nous servant de différents gaz de référence.

Par exemple :

Méthane p. rap. argon	13,16
Méthane p. rap. krypton.............	13,23
Méthane p. rap. xénon	13,17
Méthane (*) p. rap. CO_2	13,25

(*) Une première expérience faite en utilisant simplement du gaz carbonique contenu comme impureté dans notre échantillon de méthane avait donné 13,43. L'erreur était due au fait que la quantité de CO_2 était insuffisante pour déterminer la partie rectiligne de la courbe d'efficacité d'ionisation.

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau suivant :

Gaz étudiés	Gaz de référence	Potentiels obtenus	Valeurs précédentes SM	Valeurs spectro optique
CO_2	A — Kr	13,8	13,7	13,7
CH_4	A —Kr Xe—CO_2	13,2	13,1	13,1
C_6H_6	A — N_2	9,3	9,2	9,4
$C_6H_5CH_3$	C_6H_6 — N_2	8,7		
C_2H_6O	C_6H_6 — $C_6H_5CH_3$	9,8		
NO	A — Xe	9,4		9,4

Précision des résultats. — Pour CO_2, CH_4, C_6H_6 la bibliographie récente donne des chiffres qui concordent également avec nos résultats à 0,1 volt près. C'est donc une précision de cet ordre qu'il faut attacher à nos mesures sur le toluène et l'alcool éthylique. Nous sommes cependant obligés d'être assez prudents sur ce point à cause d'une difficulté soulevée par Honig : selon cet auteur, le potentiel déterminé de cette façon ne correspond pas nécessairement au même phénomène physique que celui qui est déterminé par spectrographie optique.

Les phénomènes que nous avons observés, se traduisent de la façon suivante :

Pour les molécules monoatomiques (gaz rares) que nous avons étudiées, les courbes d'efficacité d'ionisation en coordonnées semi-logarithmiques peuvent être amenées en coïncidence par une translation. La différence entre les potentiels d'ionisation de deux gaz est égale à la grandeur de la projection de cette translation sur l'axe des abcisses. Aucune hypothèse sur la valeur de la pente critique p_c n'est nécessaire pour obtenir ce résultat.

Les courbes correspondant aux molécules diatomiques homogènes (N_2) ne concordent plus parfaitement avec celles des molécules monoatomiques. Toutefois on peut prendre des valeurs de p_c assez différentes de la valeur adoptée par Honig $\left(\text{entre } \frac{4}{5}\, p \text{ et } \frac{p}{2}\right)$ sans obtenir dans les résultats de différences supérieures à l'incertitude de pointé (0,03 volt).

Pour NO, molécule diatomique hétérogène, la courbe diffère assez nettement de celle des gaz rares. En admettant pour p_c des valeurs différentes de $\frac{2}{3}\, p$, on obtient des différences de l'ordre de 0,05 volt. Or les considérations théoriques de Honig ne permettent pas de fixer une valeur précise de p_c, la valeur $\frac{2}{3}\, p$ n'étant qu'une valeur « raisonnable ».

Pour les molécules plus complexes, C_6H_6, $C_6H_5CH_3$, C_2H_5OH, la courbe diffère encore plus de celle des gaz rares, et l'incertitude résultant de l'incertitude sur la valeur de p_c atteint 0,1 volt (0,15 volt dans le cas du toluène).

D'un autre côté, nos tentatives faites pour déterminer le potentiel d'ionisation du chloroforme et du méthylal ont échoué parce que, pour ces molécules, l'intensité du pic moléculaire (correspondant à l'ion formé par la molécule simplement ionisée et non dissociée) est trop faible.

Ce travail a été fait avec la collaboration technique de M. Bourguillot.

BIBLIOGRAPHIE

(1) D. P. Stevenson and J. D. Hipple. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, **64**, 7, 1588-1594.
(2) J. J. Mitchell and F. F. Coleman. — *J. Chem. Phys.*, 1949, **17**, 1, 44-55.
(3) R. E. Honig. — *J. Chem. Phys.*, 1948, **16**, 2, 105-112.

SUR QUELQUES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET CHIMIQUES DE LA CAVITATION ULTRA-SONORE

par PIERRE RENAUD, Laboratoire de Chimie C (Sorbonne)

Manuscrit reçu le 12/5/1951

SOMMAIRE

Les effets des U. S. liés à la cavitation sont dus au caractère non élastique de la déformation, qu'ils imposent au liquide transmetteur. Les discontinuités créées par de telles vibrations ne causent pas de chocs susceptibles de faire détoner les explosifs usuels. Quant aux effets chimiques dus aux microétincelles, d'une part ils cessent d'exister en basse fréquence d'autre part ils peuvent être obtenus plus simplement, comme le montre l'exemple de la pyridine.

I. **Explosifs.** — Les explosions de chargements de nitrate d'ammonium ont posé le problème de la sensibilité des explosifs aux U. S. Dix explosifs essayés se sont tous montré insensibles, conformément aux résultats déjà trouvés autrefois par M. l'Ingénieur Général MURAOUR. Sur sa proposition, ces essais ont été repris avec un appareillage plus puissant et étendus à de nouveaux explosifs.

Utilisant des ultrasons (U. S.) de 1 mégacycle (1 Mc/s), d'une intensité de 22 watts/cm^2, MARINESCO [1] a fait détoner le triodure d'azote, le fulminate d'argent cristallisé et des poudres à base de peroxyde. Tous ces explosifs étant sensibles au moindre choc, l'effet obtenu n'était pas spécifique des U. S. Par contre les quatre premiers corps de la liste ci-dessous n'ont pas détoné lorsque M. MURAOUR les essaya avec MARINESCO puis avec LANGEVIN.

Nous avons repris les essais avec l'appareillage déjà décrit [2], qui focalise les U. S. en un faisceau dont l'intensité peut être estimée à 100 watts/cm^2, sur dix explosifs, dont certains (le 5° et le 6°) détonent très facilement au choc :

1° Fulminate de Mercure ; 2° Perchlorate du diazo de métanitraline ; 3° Azoture de plomb ; 4° Nitroglycérine ; 5° Triazoture de cyclocyanogène ; 6° Hexaméthylène triperoxydiamine ; 7° Dynamite gomme contenant des bulles d'air (fréquences 1 Mc/s et 20 Kc/s) ; 8° Picrate de plomb ; 9° Picrate d'ammonium ; 10° Nitrate d'ammonium.

Chacun de ces explosifs a été placé pendant vingt minutes dans un tube à essais, dont le fond se trouvait dans la turgescence du cristallisoir. Chacun a été soumis à deux expériences : 1° à sec ; 2° dispersé dans de l'eau avec geyser dans le tube à essais et microétincelles oxydantes.

MARINESCO [1] attribue la détonation aux discontinuités créées dans le liquide transmetteur (du cristallisoir) par le régime de déferlement, qui cause la cavitation et les microétincelles. Il compare ces discontinuités à celles d'HUGONIOT dans les ondes de choc ; il faudrait alors voir l'origine des phénomènes de luminescence U. S., dans les températures élevées qui résultent de la rencontre des ondes de choc [3] et sont dues à d'énormes compressions ; cependant de l'ordre de celles que SMITH [4] attribue à la résonance de bulles d'air dissous et que KORNFELD et SUVOROV [5] ont photographiées.

La luminescence par choc [3] exige des températures qui feraient détoner tous les 10 explosifs essayés. D'ailleurs, l'expérience sur l'iodure de potassium à 20 Kc/s, signalée ci-dessous, prouve également que les fortes variations de pression, qui règnent en basse fréquence ne produisent pas d'oxydation, ni d'étincelles par conséquent, et donc probablement pas de luminescence (voir le § Cavitation de vapeur).

Vibration de bulles d'air. — L'inefficacité chimique des U. S. dans ces expériences, dans celles qui les utilisent à la préparation de dérivés organo-métalliques [2] dans les phénomènes de mutarotation du glucose ou d'inversion du saccharose, s'expliquent par la disproportion des fréquences U. S. (mégacycle) et des fréquences susceptibles d'influencer les liaisons interatomiques dans les molécules. C'est tout au plus si RICHARDSON [6] a trouvé que les U. S. rendaient CO_2 plus apte à subir des changements intramoléculaires. Les U. S. sont inefficaces par suite d'une mauvaise adaptation de l'indépendance de charge ; c'est-à-dire qu'il faut soumettre aux U. S. un matériel susceptible de résonner à une fréquence fixée par le quartz ou par le barreau magnétostrictif.

C'est pourquoi au lieu d'utiliser de la dynamite gomme ordinaire nous y avons fait inclure des bulles d'air, de diamètre compris entre 1 et 0,10 millimètre. Le cliché d'une coupe de cette dynamite spéciale a été pris par M. LEFEBURE, qui a trouvé les fréquences suivantes de répartition des sections de bulles, de forme elliptique ou circulaire.

Format en m/m²	Fréquence
0,12 × 0,80	rares
0,20 × 0,20 et moins	nombreuses et sphériques
0,30 × 0,40	les plus fréquentes

Soient F_1 et F_2 les fréquences propres d'oscillation de sphères de diamètres respectifs 1 et 0,10 m/m et F_0 la fréquence d'une bulle de diamètre $D = 0{,}20$ m/m. Les plus fréquentes ayant le format elliptique $0{,}30 \times 0{,}40$ nous ne considérerons pas leur fréquence de résonance.

Calcul des fréquences de résonance (en Kilocycles). — 1° Formule de SMITH (4)

$$F = \frac{1}{2\pi a}\sqrt{\frac{3\varkappa}{\rho}\left(p_0 + \frac{2\sigma}{a}\right)}$$

Remarquons, avant toute application numérique que cette formule, qui attribue un rôle négligeable à la tension superficielle σ, donne sensiblement les mêmes fréquences que la formule de Th. van ITERSEN (7) $F = 1{,}14\sqrt{\frac{2g\sigma}{\rho a^3}}$ dans laquelle σ intervient seule. Cette dernière formule a été calculée, au contraire de celle de SMITH en considérant le temps d'*écrasement* d'une bulle, par un calcul analogue à celui de RIABOUCHINSKY (8).

On trouve

$$F_1 = 6{,}6 \qquad F_0 = 33 \qquad F_2 = 66$$

2° *Formule de* BOUASSE (9) pour la vibration des sphères :

$$F = \frac{4}{\pi}\sqrt{\frac{\sigma}{\rho D^3}}$$

σ tension interfaciale prise égale 400 (analogie avec le système Hg-H_2O).

$$F_1 = 22 \qquad F_0 = 248 \qquad F_2 = 700$$

3° Assimilation de la bulle à un tuyau fermé demi-onde

$$F_1 = 150 \qquad F_0 = 750 \qquad F_2 = 1500$$

On voit qu'il serait préférable d'essayer de faire détoner une telle dynamite, contenant des bulles de diamètre supérieur au millimètre, sous l'influence d'une vibration de basse fréquence continûment variable, ce que nous n'avons pas les moyens de faire.

Avec les fréquences 1 Mc/s et 20 Kc/s la résonance avait une probabilité quasi nulle, mais si elle s'était produite on se serait trouvé dans les conditions optima pour une deuxième raison :

Ces inclusions avaient d'autant plus de chances de jouer le rôle de centres d'amorçage qu'elles le jouent effectivement dans l'explosion au choc de la nitroglycérine, comme le montrent une douzaine de recherches, dont nous citons la plus récente (10).

Remarque sur la forme des bulles vibrantes. — Les photographies de KORNFELD (5) contiennent une figure (conchoïdale de rosace à quatre branches) identique à celle que BOUASSE (réf. 9, p. 284) attribue aux gouttes caléfiées ; les figures de vibration des sphères (p. 171) étant moins ressemblantes.

Il faut noter que les figures de KORNFELD ont été obtenues en basse fréquence, donc en régime essentiellement caractérisé par la « cavitation de vapeur », comme le prouve l'expérience suivante.

II. **Effets chimiques de la cavitation.** — *Cavitation de vapeur.* — Les essais à 20 Kc/s sur la dynamite ont été exécutés au Laboratoire U. S. de la S. C. A. M. Avec son directeur M. FLORISSON, nous avons cherché à cette occasion, si les U. S. de basse fréquence (B. F.) oxydent eux aussi l'iodure de potassium.

La canne transmettant 50 watts sur 10 cm² plongeait dans un *bécher* contenant une solution de KI à 2 grammes par litre (soit 5,5 fois millinormale). En deux expériences d'une demi-heure chacune, il n'a été observé ni de brunissement de la solution pure, ni de bleuissement d'une solution contenant en plus 0,5 g par litre d'amidon soluble.

Dans le même temps avec la fréquence de 1 Mc/s on obtient le dégagement visible de l'iode et la décoloration d'une solution de fluorescéine prouvant la formation d'ozone (17).

On doit donc distinguer avec M. DOGNON (11) : 1° une « cavitation de gaz » peu érosive mais oxydante par production d'étincelles ; 2° une « cavitation de vapeur » érosive mais sans étincelles. La première variété s'obtient plutôt en haute fréquence (H. F.) et la deuxième en B. F. Il existe donc une fréquence de transition entre ces deux variétés de cavitation, comme il y a un domaine de transition entre les techniques piézo-électrique et magnétostrictive.

Comme M. DOGNON et Mlle SIMONNOT le signalent

dans un article qui vient de paraître (19) la différence des caractères des cavitations B. F. et H. F. peut être attribuée, entre autres causes, au nombre de longueurs d'onde U. S. contenues dans le liquide ultrasonné, soit une pour 25 cm à 20 kc/s. Donc en B.F. le terme imaginaire de l'impédance acoustique (20) ne peut s'annuler, dans aucune tranche du liquide ultrasonné autre que sa surface libre.

Quant aux caractères des deux cavitations et à l'existence d'une densité limite des suspensions, il semble que la formule de Biquard (21) puisse contribuer à les expliquer, car elle exprime le gradient de vitesse en fonction de la fréquence, de l'amplitude et de la viscosité.

Effets chimiques des U. S. de H. F. sur les hétérocycles azotés. — Pour mettre en évidence la réalité des microétincelles nous avons recouru à l'électrolyse par étincelles (12). Les solutions aqueuses donnent des produits analogues, mais avec un rendement supérieur dans le deuxième cas. Les essais ont porté :

1° Sur l'iodure de potassium, dont l'*oxydation* en iode libre subit la même inhibition en milieu alcalin par formation d'hypoiodites (18).

2° Sur des hétérocycles azotés : pyridine et pipéridine et même quinoléine. Ces corps brunissent en goudronnant, mais la pipéridine jaunit bien plus lentement que la pyridine ne brunit. La différence de basivité de ces deux amines secondaire et tertiaire, nous a semblé jouer un rôle inhibiteur sur le pouvoir oxydant de l'ozone formé par les étincelles. Cette inhibition a été mise en évidence par Thiesse (13) et par Weiss (17) cité par Heller (15). Elle peut contribuer à expliquer la valeur de la concentration optimum (à 5 %) trouvée par M. Prudhomme (16) et les résultats de Frensdorff (18).

Il est remarquable que l'attaque de la pyridine commence par l'atome d'azote de l'hétérocycle ; l'ion cupritétrapyridinium bleu céleste commence par se décolorer avant que la pyridine ne goudronne. Elle subit une influence autre que celle de l'ozone car l'ozonolyse donne des produits incolores : glyoxal et formamide, influence attribuable aux étincelles.

Enfin, les U. S. n'altèrent pas l'activité physiologique de l'histamine (Mme Thibault).

BIBLIOGRAPHIE

(1) Marinesco. — *C. R. Acad. Sc.*, **201**, 1937, p. 1187 et *Actualités Scient. Ind.* (Hermann, 1937), n° 522, p. 45 et n° 523, p. 22.
(2) Renaud. — *Bull. Soc. Chimique de France*, 1950, p. 1044.
(3) Muraour et Michel Lévy. — *Journal de Physique*, 1940, I, série 8, p. 260.
(4) Smith. — *Philosophical Magazine*, 1935, série 7, vol. 19, p. 317.
(5) Kornfeld et Suvorov. — *Journal of Physics URSS*, 1944, vol. 8, n° 3, p. 171.
(6) Richardson. — *Nature*, London, **143**, 1939, p. 638.
(7) Van Itersen. — *Proc. de Kön. Ak. Wetenschappen*, Amsterdam, mars 1936, vol. 39, n° 3, p. 330.
(8) Riabouchinsky. — *Comptes rendus Ac. Sc.*, **177**, 1923 p. 1278.
(9) Bouasse. — *Capillarité*, Delagrave 1927, sphères, p. 138, gouttes caléfiées, p. 284.
(10) Vines. — *Nature*, London, **160**, 1947, p. 400.
(11) A. Dognon et Simonnot. — *Journal Chimie Physique*, t. **46**, 1949, p. 400.
(12) P. de Becco. — *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1945, t. **12**, p. 780.
(13) Thiesse. — *Bull. Soc. Chim.*, 1939, t. **6**, p. 604.
(14) Weiss. — *Transactions Farad. Soc.*, 1935, **31**, p. 668.
(15) Heller. — *Comptes rendus Ac. Sc.*, **200**, 1935, p. 1936.
(16) Prudhomme et Grabar. — *Journal de Chimie Physique*, 1949, t. **46**, p. 325.
(17) Kling. — *Comptes rendus*, **223**, 1946, p. 33.
(18) Frensdorff et Clark. — *J. Chimie physique*, t. **47**, 1950, p. 400.
(19) A. Dognon et Y. Simonnot. — *Comptes Rendus*, **232**, 1951, p. 2011.
(20) Rocard. — *Dynamique générale des vibrations* (Masson 1943), p. 76.
(21) Biquard. — *Annales de Physique*, 1936, t. 6, p. 294.

DÉCOMPOSITION DE L'EAU PAR LE RAYONNEMENT « ALPHA »

par Marc LEFORT, Laboratoire Curie (Paris).

Manuscrit reçu le 21 mai 1951.

SOMMAIRE

L'étude de la formation d'eau oxygénée, d'oxygène et d'hydrogène par irradiation d'eau pure par les rayons α du radon, a conduit à considérer que l'eau est décomposée, non pas en produisant un mélange tonnant d'oxygène et d'hydrogène à la façon d'une électrolyse, comme cela a été envisagé par d'autres auteurs, mais plutôt en donnant des radicaux libres OH et H, capables de se combiner ensuite entre eux, pour former respectivement de l'eau oxygénée et de l'hydrogène.

Le dégagement gazeux provenant de l'action des rayons α du radon sur l'eau pure a été étudié de façon approfondie dès 1913 par Duane et Scheuer (1), puis par Nurnberger (2). Ces recherches ont été reprises par nous en même temps que celles sur la formation d'eau oxygénée (3) pour préciser le mécanisme de la décomposition de l'eau.

Les conditions expérimentales sont un peu différentes de celles des auteurs précédents, car nous avons tenu à ne faire que des irradiations d'assez courte durée (2 jours au maximum) pour des raisons qui ont déjà été partiellement indiquées lors d'un travail antérieur (8), mais qui seront encore précisées ici. Contrairement à Duane et Scheuer qui laissaient les gaz formés au cours de l'irradiation se dégager dans une jauge, les gaz s'accumulent dans la cuve d'irradiation elle-même, de sorte que les produits de la réaction, oxygène, hydrogène et eau oxygénée sont également soumis au rayonnement.

L'eau oxygénée a été titrée à la fin des irradiations, tantôt par cérimétrie avec l'orthophénanthroline ferreuse comme indicateur, tantôt par le complexe pertitanique. Quelques-uns des dosages ont également été faits par mesure de l'intensité de la bande d'absorption dans l'ultra violet, entre 2050 et 2150 Å. A cette occasion, on a pu montrer, tant avec de l'eau oxygénée très pure donnée par Mlle Fouinat qu'avec celle produite par les rayons X (en présence d'oxygène) ou les rayons α, que les mesures concordaient quelle que soit la méthode de dosage (*).

Le spectre d'absorption de l'eau oxygénée, déjà mesuré jusqu'à 2.200 Å par Urey, Dawsey et Rice (4), et par Nurnberger (2), a été exploré jusqu'à 2.000 Å, grâce à un spectrophotomètre « Unicam » qui donne des résultats reproductibles même à cette longueur d'onde.

Le tableau ci-dessous indique la comparaison des coefficients d'extinction moléculaire trouvés, avec ceux obtenus par les autres auteurs (2 et 4).

λ	ε Urey	ε Nurnberger	ε auteur
2000 Å	—	—	$31,1.10^{-20}$
2050	—	—	27,0
2100	—	—	23,3
2150	—	—	20,1
2200	$12,5.10^{-20}$	—	16,8
2250	11.15^{-20}	—	12,8
2300	9,6	—	10,7
2400	6,7	$7,6.10^{-20}$	6,7
2500	4,4	4,9	4,2
2600	3,0	2,9	2,8

D'autre part, on savait déjà qu'en solution alcaline même diluée, le coefficient d'absorption était fortement augmenté. Les courbes de la figure 1 indiquent

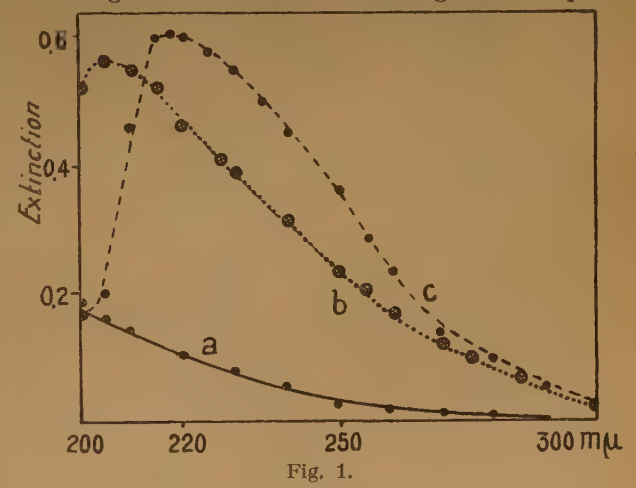


Fig. 1.

les spectres de trois solutions $\frac{M}{1000}$ d'H_2O_2, l'une dans l'eau pure (courbe *a*) la seconde en milieu NaOH $\frac{2N}{1000}$

(*) Nurnberger en effet, trouvant des quantités d'eau oxygénée qui lui semblaient trop faibles pour interpréter les résultats selon le mécanisme alors admis de décomposition de l'eau, avait supposé que l'intensité de la bande d'absorption n'était pas proportionnelle à la concentration en H_2O_2 par suite de formation de groupements $(H_2O_2)_n$, qui auraient moins absorbé la lumière que les molécules seules. Il n'en est pas ainsi puisque les mêmes résultats ont été obtenus par les trois méthodes ci-dessus.

(courbe *b*), et la troisième en milieu NaOH $\frac{N}{10}$ (courbe *c*).

On observe alors, en milieu sodique un maximum situé entre 2.050 et 2.150 Å, très intéressant du point de vue spectrophotométrique. Il est nécessaire d'attirer l'attention sur le fait que même des traces de base (par exemple des vapeurs d'ammoniaque) peuvent suffire pour déplacer ce maximum et augmenter le coefficient d'absorption, de sorte que des précautions doivent être prises pour l'analyse photométrique des solutions diluées d'eau oxygénée.

L'appareil qui a permis d'analyser les gaz formés est du type de celui de Blacet et Leighton. Le schéma en est indiqué sur la figure 2. Le radon

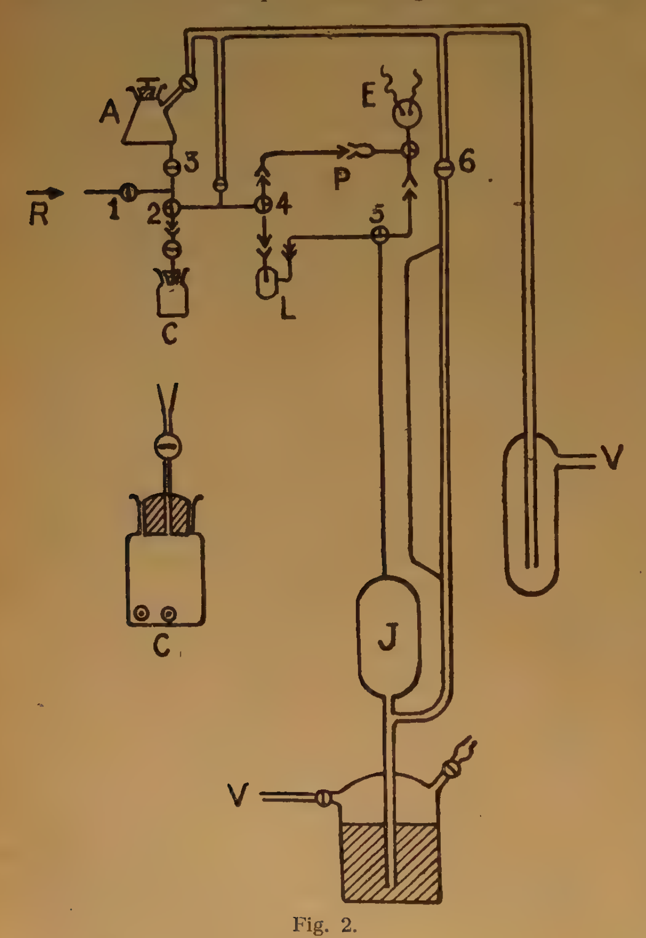


Fig. 2.

extrait d'une solution de chlorure de radium selon la technique habituelle est introduit par les robinets 1 et 2 dans la cuve C, immergée dans l'azote liquide. L'eau bidistillée et préalablement dégazée dans le récipient A descend ensuite par 2 et 3 dans la cuve C que l'on ferme une fois remplie. On peut alors détacher celle-ci de l'appareil pour mesurer la quantité de radon dissous, par son rayonnement γ ; on la place sur un dispositif tournant pour agiter la solution pendant l'irradiation. Le calcul de la dose a été indiqué ailleurs ([8]). Le gaz formé est ensuite introduit dans la jauge J par le jeu des robinets 4 et 5, tandis que le micropiège L retient la vapeur d'eau. On mesure le volume total puis on refoule le gaz dans la boule E. On fait passer une décharge entre deux électrodes de tungstène puis on absorbe éventuellement l'oxygène en excès sur du phosphore en P. Les rodages permettent de changer le phosphore pour chaque expérience. Toute la partie de l'appareil entre la boule E, la jauge et la cuve à irradiation est en capillaire. Des corrections ont été faites pour tenir compte des volumes morts.

Les résultats obtenus par Duane et Scheuer d'un côté, et par Nurnberger de l'autre semblaient assez contradictoires. En effet, les premiers concluent, d'après leurs expériences, que l'on obtient des volumes d'oxygène et d'hydrogène correspondant au mélange tonnant obtenu par électrolyse, bien que, pendant les premiers jours d'irradiation, l'excès d'hydrogène par rapport à ce mélange atteint quelquefois plus de 30 %. Nurnberger signale de son côté certaines expériences de courte durée où il n'observe pas du tout d'oxygène mais seulement de l'hydrogène. Lors de l'étude de la formation d'eau oxygénée ([8]), j'avais signalé qu'en irradiant pendant un temps plus long que de coutume (plus de 4 jours), le rendement de formation de cette eau oxygénée diminuait. Cette baisse de rendement pouvait être attribuée, au moins en partie à la simple décomposition thermique de H_2O_2. De toute façon, contrairement à ce qui se passe avec les rayons X, la décomposition de H_2O_2 par le rayonnement α est très faible tant que la durée d'irradiation est suffisamment courte.

Ces différentes constatations ont conduit à écarter les irradiations de longues durées, pour rester dans un domaine de phénomènes moins complexe, cette étude ayant surtout pour but d'analyser les phénomènes primaires de l'action du rayonnement α au début de l'irradiation.

Une série d'expérience a été faite avec des doses totales variant entre 10 et 200 10^{18} eV/cm^3 (30 à 600 microcuries de radon déruites) et des temps allant de 3 à 36 heures. Le tableau ci-dessous indique les résultats obtenus. Dans la première colonne se trouvent les quantités initiales de radon par cm^3 de solution ; dans la seconde, le temps ; dans la 3e la dose calculée d'après les valeurs des deux premières

colonnes. Les trois dernières indiquent les quantités d'hydrogène, d'eau oxygénée et d'oxygène formées en 10^{16} mol/cm³.

Q en mc/cm³	t en heures	D en 10^{18} eV/cm³	H_2O_2	H_2	O_2
0,6	4 h.	6	6,0	11,15	0
0,6	9 h. 15 m.	13	12,0	23,1	4,5
0,8	19	35	33,2	65,2	13,5
0,6	39	51	48,5	90,2	20,1
0,82	41	72	69,0	126,3	28,2
1,54	29	102	95,1	182,0	40,6
1,58	41	140	132,0	246,4	56,5
2,1	35	183	172,8	326,0	72,1

On voit que les expériences très courtes donnent très peu d'oxygène et qu'il peut arriver de ne pas en déceler. Les quantités $d_2H_2O_2$, H_2 et O_2 formées croissent proportionnellement à la dose et le rende-

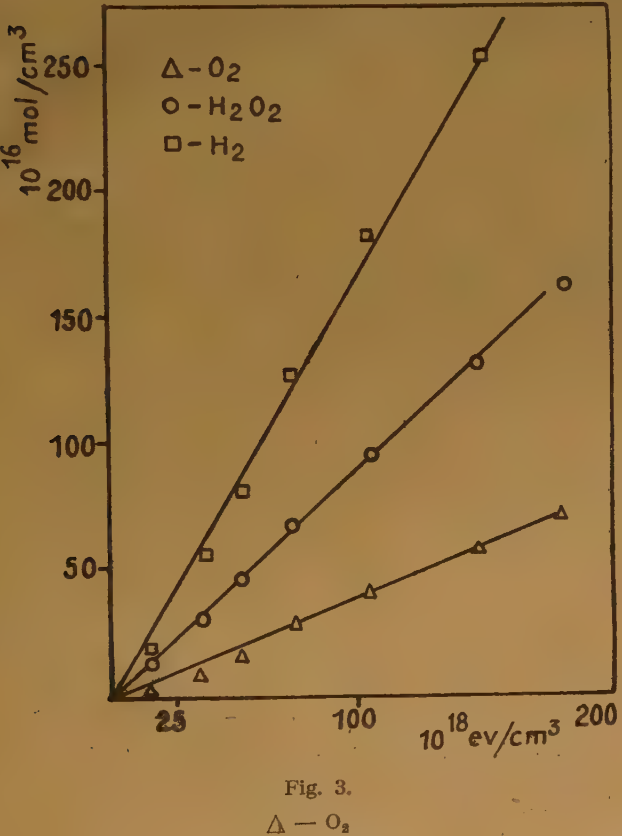


Fig. 3.

Δ — O_2
○ — H_2O_2
□ — H_2

ment de la formation d'oxygène gazeux est très inférieur à la moitié de celui de la formation d'hydrogène. Les courbes de la figure 3, où sont rassemblés les résultats indiquent les valeurs suivantes des rendements G en molécules produites pour 100 *e*V :

$$G_{H_2} = 1{,}8 \qquad G_{H_2O_2} = 0{,}94 \qquad G_{O_2} = 0{,}41$$

Plusieurs expériences ont été faites ensuite, avec la même quantité initiale de radon, mais des durées d'irradiation très différentes allant jusqu'à 7 ou 8 jours. Les courbes de la figure 4 sont obtenues en portant en abcisse le temps réduit $t_r = \frac{1}{\lambda}(1 - e^{-\lambda t})$ auquel correspond une certaine dose, et en ordonnées le nombre de molécules d'H_2O_2, O_2 et H_2 produites.

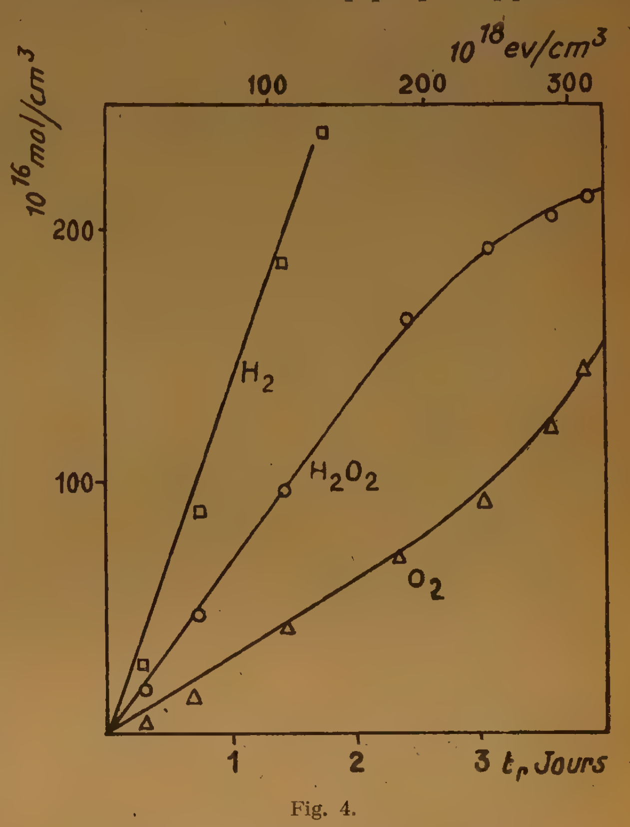


Fig. 4.

On peut observer que la proportionnalité entre la dose ou le temps réduit et la formation des trois produits de décomposition de l'eau est conservée jusqu'à environ deux jours et demi pour t_r, c'est-à-dire plus de trois jours pour le temps réel. Mais au delà, le rendement de la formation d'H_2O_2 commence à décroître, alors que celui de production d'oxygène augmente. En laissant pendant les mêmes durées des solutions d'eau oxygénée suffisamment diluées, on a pu se rendre compte que la baisse du rendement était due *seulement en partie* à la décomposition thermique de H_2O_2 (la moitié environ).

Il est à remarquer que le temps à partir duquel

on constate ces changements varie certainement avec la quantité initiale de radon et qu'on ne peut lui attribuer de valeur très précise. Cependant il semble établi que l'augmentation d'oxygène dans le mélange gazeux est dû à la décomposition ultérieure de l'eau oxygénée.

Enfin grâce à un autre appareil à analyse de gaz de type différent, on a pu vérifier que les rayons γ et les rayons X ne décomposaient pas l'eau pure (*) désoxygénée à moins de 0,5 mg/litre d'oxygène. La limite de sensibilité des appareils indique que le rendement de formation d'hydrogène et d'oxygène, si elle existe, est inférieur à 0,06 molécule par 100 *e*V. Par contre la décomposition de solutions d'eau oxygénée par les rayons X donne un grand excès d'oxygène et très peu d'hydrogène, en accord avec les expériences de RISSE [5]. Cela ne peut donc correspondre à une décomposition thermique (1/2 O_2 par H_2O_2) mais plutôt à un mécanisme de réactions en chaînes.

Interprétation. — DUANE et SCHEUER [1] pensaient que l'oxygène et l'hydrogène étaient les deux produits primaires de décomposition de l'eau et que la présence d'eau oxygénée était du à une action ultérieure de l'oxygène. Il est au contraire probable que le mécanisme soit assez différent et que l'*eau oxygénée apparaisse comme un produit primaire* de l'action du rayonnement.

On pense généralement que l'énergie moyenne dissipée pour créer une paire d'ions est de 32,5 à 33 *e*V alors que les potentiels d'ionisation pour H_2O^+, OH^-, H^+, H_3O^+ et O^+ sont compris entre 12 et 19 volts (d'après DAINTON) [6].

On admet aussi que le reste de l'énergie sert à exciter les molécules et que, soit par ionisation, soit par excitation, il y a formation de radicaux OH et d'atomes H. Une partie plus ou moins importante de ces radicaux libres se recombine ensuite selon les conditions de densité de rayonnement et de pureté des solutions. Ainsi dans le cas des rayons X, la presque totalité est recombinée par suite de la répartition assez uniforme. Par contre, dans le cas des rayons α à grande densité d'ionisation, les réactions ont lieu principalement dans des gaines le long des trajectoires. La concentration locale des OH est grande au centre et celle des H prépondérante à la périphérie [7]. Il en résulte que les combinaisons de radicaux de même nature OH, + OH et H + H, sont favorisées alors que beaucoup de ces radicaux disposent encore d'une énergie d'excitation notable ; les possibilités de formation d'eau oxygénée dans ces conditions ont été discutées dans un mémoire antérieur [8] où la réaction $OH + OH \rightarrow H_2O_2$ a été adoptée.

(*) TOULIS indique, dans un travail récent [11] que l'on aurait une formation de H_2 et d'H_2O_2 conduisant à un équilibre de valeur inférieur à la limite de sensibilité de nos mesures.

Plusieurs auteurs avaient interprété la formation d'eau oxygénée en absence d'oxygène suivant le mécanisme en plusieurs stades :

1.	$OH + OH \rightarrow H_2O + O$
2.	$O + O \rightarrow O_2$
3.	$H + O_2 \rightarrow HO_2$
4.	$HO_2 + H \rightarrow H_2O_2$

Il est probable que, comme cela a été déjà supposé [8], on a seulement, dans le cas des rayons α, les réactions 1 et 2 conduisant à de l'oxygène, puisque les expériences qui viennent d'être relatées indiquent que la formation d'oxygène ne précède pas celle d'eau oxygénée.

Il faut plutôt penser que les OH, suivant la façon dont ils se présentent au moment de leurs chocs entre eux [9], et suivant l'énergie d'excitation dont ils disposent, conduisent à la réaction de *combinaison*

$$\text{(I)}\quad OH + OH \rightarrow H_2O_2$$

correspondant à une diminution d'énergie libre $\Delta F = -18.200$ cal. ou à la réaction de *dismutation* produisant de l'oxygène

$$\text{(II)}\quad OH + OH \rightarrow H_2O + O \qquad O + O \rightarrow O_2$$
$$\Delta F = +8.400 \text{ cal} \qquad \Delta F = -55.100$$

Les expériences relatées ici permettent d'avancer, que sur tous les OH et H produits par 100 *e*V, environ 3,6 OH et 3,6 H sont effectifs et agissent entre eux suivant le schéma suivant :

Pour *100 eV*

$$H_2O \rightarrow \begin{cases} \rightarrow 3{,}52\ OH \begin{cases} 1{,}88\ OH \rightarrow 0{,}94\ H_2O_2 & \text{I} \\ 1{,}64\ OH \rightarrow 0{,}82(H_2O + O) & \text{II} \\ \quad 0{,}41(O + O) \rightarrow 0{,}41\ O_2 & \end{cases} \\ \rightarrow 3{,}6\ H \rightarrow 1{,}8\,(H + H) \rightarrow 1{,}8\ H_2 \quad \text{III} \end{cases}$$

Le rendement de décomposition de l'eau serait alors $G_{(-H_2O)} = 3{,}6$. Pour les rayons X il est inférieur à 0,1.

La décomposition ultérieure de l'eau oxygénée augmente la formation d'oxygène quand la concentration est suffisante pour que la probabilité de rencontre des OH entre eux dans la colonne de réaction ne soit plus beaucoup plus grande que celle de ren-

contre de molécules d'H_2O_2. On a alors des réactions du type

$$H_2O_2 + OH \rightarrow HO_2 + H_2O \qquad \Delta F = -21.300 \text{ cal}$$
$$HO_2 + OH \rightarrow H_2O + O_2 \qquad \Delta F = -54.700 \text{ cal}$$

donnant lieu à 1 molécule d'oxygène par molécule d'eau oxygénée.

Quand la pression d'hydrogène devient assez grande, il est probable aussi qu'intervienne la réaction :

$$H_2 + OH \rightarrow H_2O + H$$

La formation d'eau oxygénée serait alors ralentie par suite de la consommation des OH en même temps que la formation d'H_2. A. O. ALLEN signale la possibilité d'atteindre ainsi un équilibre pour le dégagement de H_2. J'ai vérifié ceci en irradiant de l'eau pure sous une pression de 2 atmosphères d'hydrogène. Le rendement G de la formation d'eau oxygénée a été effectivement réduit de cette façon de 0,9 à 0,3.

On peut espérer que ces résultats permettront par la suite de comparer les effets des irradiations α sur les solutions lors de réductions ou d'oxydations et de préciser le mécanisme de l'action radiochimique, en particulier en ce qui concerne le rôle des radicaux OH que nous pensons prépondérant [10].

BIBLIOGRAPHIE

(1) DUANE et SCHEUER. — *Le Radium*, **10**, 33 (1913).
(2) C. E. NURNBERGER. — *J. Chem. Phys.*, **4**, 697 (1936) ; *J. Phys. Chem.*, **41**, 431 (1937).
(3) P. BONET-MAURY et M. LEFORT. — C. R., **226**, 1363 et 1445 (1948).
(4) UREY, DAWSEY et RICE. — *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 1371 (1929).
(5) O. RISSE. — *Zeit. Phys. Chem.*, A. **140**, 133 (1929). H. FRICKE. — *J. Chem. Phys.*, **3**, 364 (1935).
(6) F. S. DAINTON. — *J. Phys. Col. Chem.*, **52**, 493 (1948).
(7) D. E. LEA. — Actions of radiations on living cells, p. 49-50. (Cambridge U. Press.) (1946). DALE, GRAY et MEREDITH. — *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **242**, 33, 62 (1949).
(8) M. LEFORT. — Thèse, *J. Chim. Phys.*, **47**, 786, 90 (1950).
(9) J. WEISS. — *Trans. Far. Soc.*, **36**, 857 (1940).
(10) M. HAISSINSKY et M. LEFORT. — C. R., **230**, 1156 (1950).
(11) W. J. TOULIS. — U. C. R. L., **583** (1950)

RECHERCHES SUR LA DISSIMULATION DE L'ION Ag, APPLIQUÉES A L'ÉTUDE D'UNE PROTÉINE

YVETTE WORMSER, Laboratoire de Chimie C, Sorbonne
Manuscrit reçu le 21/5/51

SOMMAIRE

Comparaison de la dissimulation de Ag produite par la sérum-albumine à celle produite par des fonctions simples. En milieu acide, l'étude théorique de la loi de variation du potentiel V de l'argent en fonction de la concentration *m* de NO_3Ag montre qu'il s'agit en réalité d'une précipitation ; par comparaison avec le V(*m*) correspondant à divers composés on peut caractériser des traces de Cl et une autre fonction, vraisemblablement de la cystéine. En milieu neutre (après élimination de Cl par dialyse) la comparaison de la courbe V(pH) avec celle de l'histidine montre que la fonction dissociée, responsable de la dissimulation de Ag, est la même ; mais l'examen des courbes V(*m*) montre qu'il y a une interférence de fonctions différentes sur la loi de dissimulation, dont il faudra tenir compte pour poursuivre cette étude.

Dans un travail précédent a été abordée l'étude de la dissimulation de l'ion Ag, appliquée à la recherche des fonctions libres dans les protéines (*). Ce travail a été poursuivi sur la sérum-albumine cristallisée (des Laboratoires Armour).

La dissimulation a toujours été suivie par mesure du potentiel d'une pile de concentration formée de deux fils d'argent dont l'un plonge dans la solution à étudier, et l'autre dans une solution de NO_3Ag à la même concentration dans NO_3K déci-normal, ceci afin d'avoir une force ionique d'un même ordre de grandeur dans les deux demi-piles ; la jonction est assurée par un siphon rempli de NO^3K saturé, le liquide de jonction étant renouvelé à chaque mesure pour éviter des variations du potentiel de jonction dues à une diffusion des liquides dans le siphon. On fait en même temps des mesures de pH dans la solution, ce qui permet de suivre facilement, à une concentration donnée en NO_3Ag, la variation du potentiel V en fonction du pH. On fait varier le pH par addition de SO_4H_2 ou de $Ba(OH)^2$ en solution assez concentrée pour ne pas modifier sensiblement le volume de la solution. On a vérifié que, le plus souvent, la courbe V (pH) est reproductible quand on revient au même pH après addition d'acide et de base ; en effet d'une part à pH constant on n'a pas fait varier la force ionique par ces additions, SO_4Ba ayant précipité, d'autre part le précipité de SO_4Ba formé n'adsorbe pas d'ions Ag, ce qui a d'ailleurs été vérifié directement.

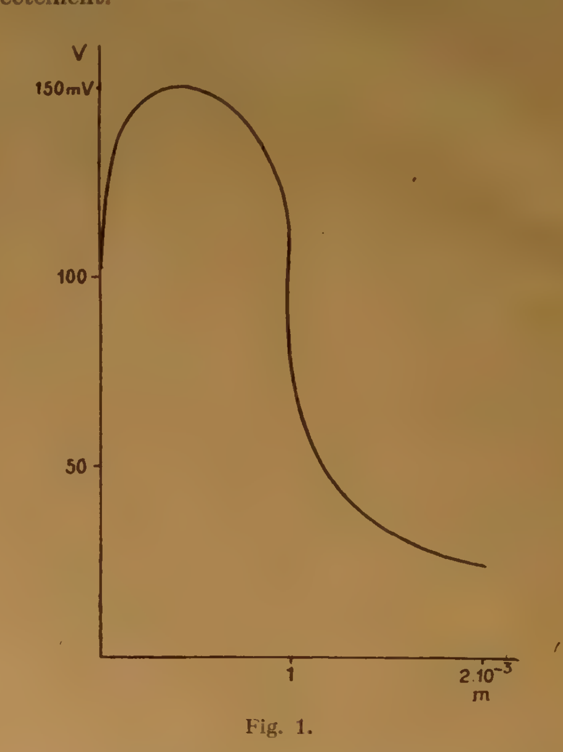


Fig. 1.

On peut tracer également en opérant pour diverses valeurs de la concentration *m* en NO_3Ag la courbe V(*m*) caractéristique d'un pH donné.

La courbe V(*m*) de la sérum-albumine en milieu acide (pH env. 1,5) (prolongée pour des valeurs de *m* assez faibles) est représentée pour une concentration en protéine de 1 %) par la figure 1. On constate qu'elle présente un maximum. Cherchons si ce phénomène peut s'expliquer par une réaction de dissimulation en solution.

(*) Y. WORMSER. — *J. Chim. Phys.*, **46** (1949), 658.

Soit A + Ag $\rightleftarrows$ AAg la réaction de dissimulation. On a

(1) $$\frac{(AAg)}{(A)(Ag)} = C$$

Posons

$$m = (Ag) + (AAg) \qquad \text{et} \qquad T = (A) + (AAg)$$

Le taux de dissimulation $\alpha = \frac{(AAg)}{m}$ étant déterminable directement par la mesure de V, nous pourrons remplacer (1) par :

$$\frac{\alpha}{1-\alpha} = C(T - m\alpha)$$

Le calcul de la dérivée $\frac{d\alpha}{dm} = \frac{-C\alpha}{\left(\frac{1}{1-\alpha}\right)^2 + Cm}$ montre que la fonction $\alpha = f(m)$ est toujours décroissante (*). Il en est de même de la fonction $V = f(m)$; en effet

$$V = -0{,}058 \log(1-\alpha), \quad \text{d'où} \quad \frac{dV}{dm} = \frac{0{,}058}{1-\alpha}\frac{d\alpha}{dm}.$$

On peut montrer par un calcul analogue qu'il en est de même dans l'hypothèse de deux fonctions A et A', auxquelles correspondraient des constantes de dissimulation C et C' différentes.

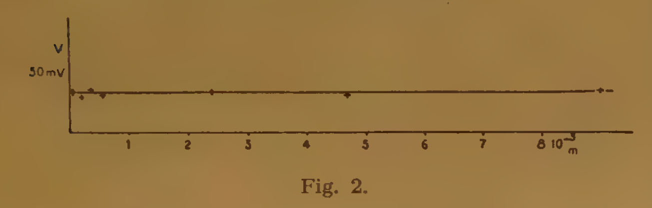


Fig. 2.

Notons d'ailleurs que quand m est très petit à côté de T, α et V sont constants ; c'est le cas étudié dans la note précédente ; c'est ce que montre également la figure 2, dans le cas de l'acide acétique où les mesures ont été complétées jusqu'à des valeurs de m plus petites que celles étudiées précédemment (solution 0,40 M, pH 8,12).

La courbe de la figure 1 présentant un maximum, on voit qu'il ne peut s'agir dans ce cas d'une dissimulation en solution.

Cherchons si l'hypothèse d'une précipitation, qui peut être plus ou moins masquée par l'état colloïdal de la solution, explique mieux ce maximum.

(*) Dans le cas où il se forme le complexe (A_2Ag), le calcul conduit à la même conclusion : on trouve en effet

$$\frac{d\alpha}{dm} = \frac{-4\alpha^2}{(A)\left(\frac{1}{1-\alpha} + \frac{4m\alpha}{A}\right)}.$$

Soit alors A + Ag $\rightarrow$ AAg la réaction de précipitation.

La concentration de l'ion Ag en solution est régie par la constance du produit de solubilité

(A) (Ag) = σ, soit en appelant encore T la concentration totale de l'ion précipitant introduit

(2) $$(T - m\alpha)(m - m\alpha) = \sigma$$

$m\alpha$ correspond cette fois à l'argent précipité, et non dissimulé en solution (*).

Ici

$$\frac{d\alpha}{dm} = \frac{2\alpha^2 m - \alpha(T + 2m) + T}{m^2 + mT - 2m^2\alpha}.$$

Le numérateur s'annulle pour $\alpha_1 = 1$ et pour $\alpha_2 = \frac{T}{2m}$.

Le dénominateur étant positif $\left(\text{pour } \alpha < \alpha_2 + \frac{1}{2}\right)$, la fonction $\alpha = f(m)$ présente donc un maximum correspondant à $m\alpha = \frac{T}{2}$, ce qui correspond sensiblement à $m = T/2$ quand α est voisin de 1. Le même maximum se retrouvera sur la courbe $V = f(m)$.

La courbe précédente peut donc correspondre à une réaction de précipitation ; calculons la valeur de σ correspondant à cette courbe : on ne connaît pas T, mais on peut l'évaluer par la position du maximum, pour lequel $m = T/2$, et par celle du point d'inflexion pour lequel $m = T$.

Le calcul donne pour σ 5 à 7.10^{-10}.

Pour caractériser le corps donnant lieu à cette précipitation comparons cette valeur de σ à celle des composés auxquels on peut penser à attribuer cette réaction.

Pour une solution de ClH $0.455.10^{-3}$ M amenée à pH 1.8 par SO_4H_2 (fig. 3), on obtient pour σ la valeur $3.2.10^{-10}$. Pour une solution de concentration $0.15.10^{-3}$ M on obtient une valeur un peu plus faible $\sigma = 2.4.10^{-10}$.

Comparons également avec les courbes V(m) correspondant à la cystéine $NH^2 - CH(CO_2H) - CH_2 - SH$ et à l'acide thio-glycolique $CO^2H - CH_2 - SH_2$ On

(*) σ peut être un peu différent du produit de solubilité proprement dit ; en effet d'une part les mesures sont faites en milieu acidifié par SO_4H_2, d'autre part la force ionique de la solution et celle de la solution de NO_3K prise comme zéro de potentiel ne sont pas négligeables. Cependant toutes ces mesures étant faites dans les mêmes conditions, le résultat permet une comparaison valable des différentes fonctions précipitantes.

sait en effet que la cystéine donne lieu à une dissimulation de Ag en milieu acide (*).

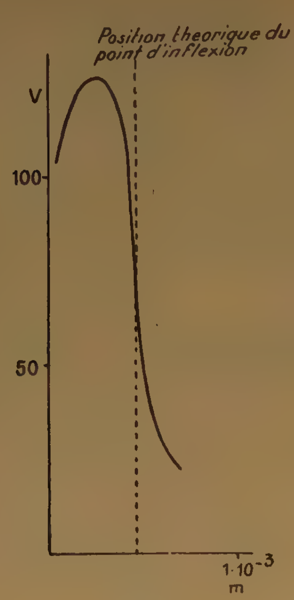


Fig. 3.

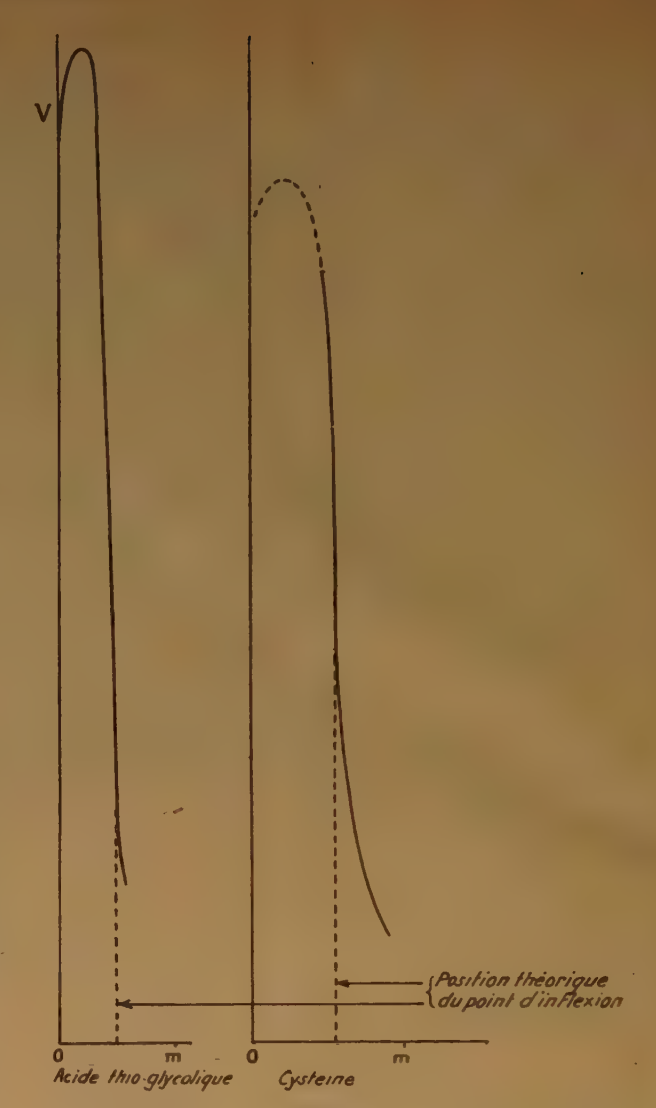


Fig. 4.

Les courbes V(m) correspondantes en milieu acide sont représentées figure 4. On voit qu'à ces concentrations très faibles, il se fait une précipitation pour l'acide thio-glycolique, précipitation qui n'est pas toujours visible par l'aspect des liqueurs, mais seulement par la présence d'un maximum. Le calcul donne pour σ des valeurs de l'ordre de 10^{-12}. Pour la cystéine, les mesures n'ont pas été assez poussées vers les faibles valeurs de m pour montrer l'existence d'un maximum, cependant le calcul donne pour σ une valeur assez constante (env. 10^{-11}), alors qu'il n'en est pas de même pour le calcul de C (**).

La courbe de la figure 1 caractérise donc vraisemblablement la présence d'ions Cl dans la solution de sérum albumine. Pour les éliminer, il est nécessaire de dialyser la solution. Les dialyses ont été faites dans un tube de cellophane, sous agitation, à la température ordinaire, en suivant la composition du liquide extérieur par détermination de la courbe V(m) correspondante, de façon à prolonger la dialyse jusqu'à ce qu'on ne caractérise plus de fonction précipitante par cette méthode dans le liquide extérieur concentré. La sérum-albumine acidifiée donne alors la courbe V(m) suivante (fig. 5). Il reste donc encore dans cette

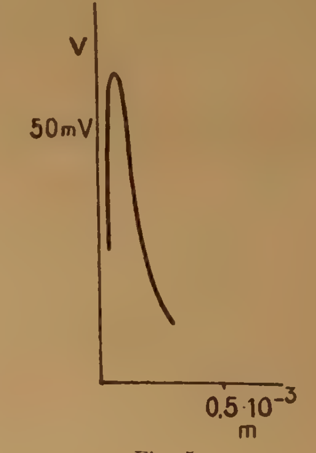


Fig. 5.

(*) S. Valladas. — *C. R.*, **231** (1950), 53.

(**) Si σ est constant, on peut calculer qu'on doit avoir $C = \frac{\alpha m}{\sigma}$; on constate effectivement que C varie à peu près proportionnellement à m.

solution un corps donnant lieu à précipitation, qu'on peut essayer de caractériser par la valeur de σ. Le calcul donne une moyenne de 3,5 à 5.10^{-10} (la faible précision étant due à l'erreur sur la détermination de T). Cette valeur étant très proche de celle obtenue pour les ions Cl (2,4 à $3{,}2.10^{-10}$), il doit rester en solution des traces de Cl qui ne sont pas éliminées par dialyse.

Il est intéressant de comparer à ce dosage celui du liquide extérieur total du dialyseur (après concentration à un volume réduit). On obtient ainsi par exemple pour un échantillon de sérum-albumine pour lequel la concentration moléculaire T mesurée avant dialyse est $7{,}1.10^{-5}$ M/g de sérum-albumine ; $6{,}3.10^{-5}$ M diffusé dans le liquide extérieur/g de sérum-albumine et 1,5 à $1{,}9.10^{-5}$ M/g de sérum-albumine dans la solution dialysée.

Il semble donc que la proportion de fonction T totale dosée par cette méthode a légèrement augmenté après dialyse.

Un autre échantillon de sérum-albumine donne lieu à la même remarque. Ces résultats montrent qu'il peut y avoir encore dans la solution de sérum-albumine dialysée une autre fonction précipitante, vraisemblablement la cystéine, que la courbe V(m) ne permet de caractériser que quand il n'y a pas trop de Cl en solution.

L'étude de la courbe V(m) a été poursuivie sur la sérum-albumine dialysée, dans des solutions de pH non acide. La fonction qu'on peut s'attendre à voir réagir, pour des pH proches de la neutralité, est le groupement imidazole de l'histidine

NH_2 \
  >CH—CH_2—C=CH de pK 6,0
CO_2H / N⟍ ⟋NH

Étudions donc la dissimulation due à l'histidine. J'ai opéré dans des conditions de concentration où on ne peut négliger la concentration du complexe A_nAg à côté de T, comme dans la méthode classique (*), ceci afin d'éviter dans la comparaison avec la sérum-albumine d'être obligé d'employer des concentrations trop fortes en protéine. Le problème intéressant est en effet, non pas de se placer dans des conditions qui permettent une détermination facile de C, mais de préciser ce qui se passe dans des conditions voisines de celles où on étudie la protéine.

Ici, on doit, pour tenir compte de la dissociation de la fonction imidazole que nous représenterons schématiquement par AH $\rightleftarrows$ A + H, remplacer le système d'équations de la page 345 par :

(1) $$T = A + AH + n(A_nAg)$$

et

(2) $$m = Ag + (A_nAg)$$

(la réaction de dissimulation étant

$$nA + Ag \rightleftarrows (A_nAg)$$

On a

(3) $$\log \frac{A}{AH} = pH - pK \quad \text{et} \quad C = \frac{(AAg)}{(A)^n \cdot Ag}.$$

Le calcul de C peut se faire à partir du potentiel V mesuré en fonction du pH de la façon suivante : on évalue A + AH en fonction de A à partir de l'équation (3). Connaissant V et m, on calcule (Ag) et (AAg) (dans l'hypothèse $n = 1$; le calcul se fait de façon analogue pour $n = 2$). L'équation (1) permet alors de calculer (A). On a ainsi toutes les valeurs nécessaires au calcul de C. Les résultats sont représentés dans le tableau suivant. Quelques mesures ont été faites en outre pour des solutions plus concentrées en histidine.

T	pH	m	V en millivolts	log C $n = 1$	log C $n = 2$
1.10^{-3}	6	$0.2.10^{-3}$	17	3.31	6.78
	6.5	0.2	32	3.60	6.94
2.10^{-3}	5.5	0.2 0.5	21 19	3.47 3.43	6.89 6.96
	6	0.2 0.5	44 41	3.72 3.73	6.85 7.08
	6.5	0.2 0.5	65 60	3.92 3.93	6.88 7.16
	7	0.2	84	4.22	7.11
5.10^{-3}	5.5	0.25 0.54	64 58	4.00 3.88	6.99 6.98
	6	0.25 0.54	91.5 85	4.14 4.09	6.80 6.85
	6.5	0.25 0.54	113 113	4.44 4.46	6.92 7.04
$6.78.10^{-3}$	6	0.25 0.5	114 114	4.48 4.50	7.00 7.07
0,01	6	1	121	4.42	6.72
	7	1	161	4.84	6.88
0,05	6	1	208	5.19	6.79
0,1	6	1	241	5.46	6.76

(*) P. Job. — *Ann. Chim.*, **9** (1928), 113.

On voit que l'hypothèse $n = 2$ donne une valeur constante à C, dans les limites de l'erreur expérimentale, dans toute l'étendue de concentrations étudiée. Remarquons que dans la région où m et T sont d'un

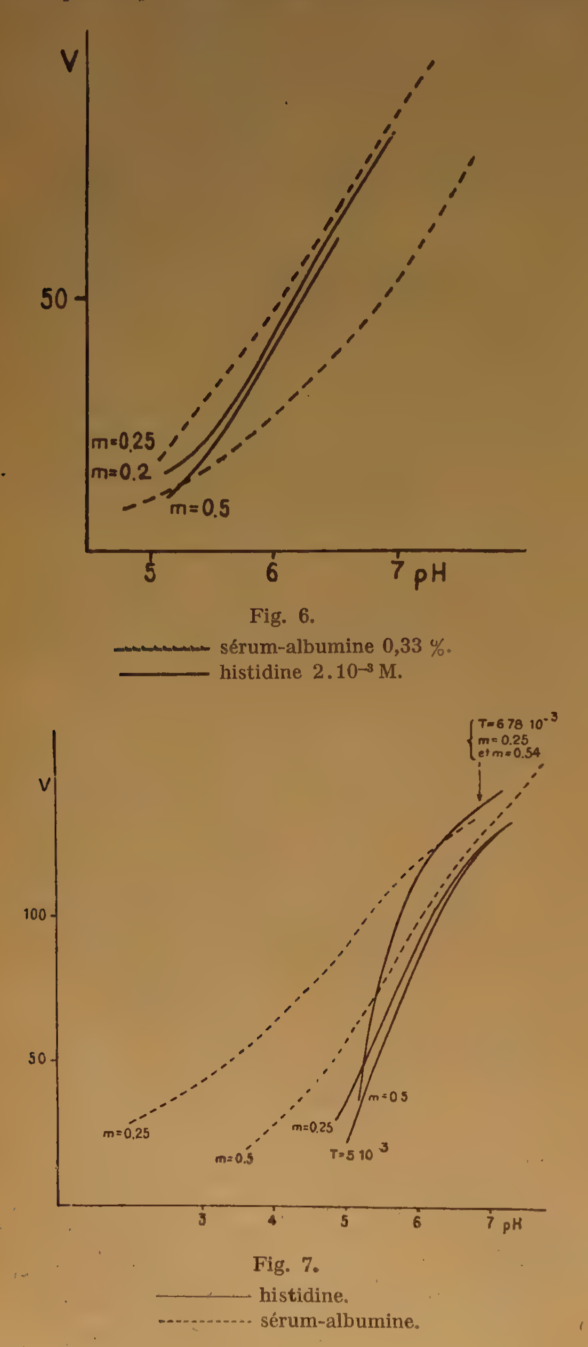


Fig. 6.
sérum-albumine 0,33 %.
histidine 2.10^{-3} M.

Fig. 7.
histidine.
sérum-albumine.

même ordre de grandeur, on aurait pu s'attendre à trouver $n = 1$, il est intéressant de noter qu'il n'en est rien, ou du moins qu'une telle hypothèse n'est pas nécessaire pour rendre compte des mesures.

On a pour C la valeur moyenne 8.10^6.

La mesure de V(pH) et de V(m) dans le cas de la sérum-albumine donne les résultats suivants (fig. 6 et 7). Cherchons si ce type de dissimulation est compatible avec celui de l'histidine. Pour cela on peut comparer pour une même valeur de m les courbes V(pH) correspondant à des potentiels d'un même ordre de grandeur. On constate qu'on peut choisir les concentrations en sérum-albumine et en histidine pour avoir des courbes V(pH) analogues dans la zone de dissociation du groupe imidazole pour une valeur donnée de m. Mais quand on fait varier m, la courbe V(pH) de l'histidine varie assez peu, alors que celle

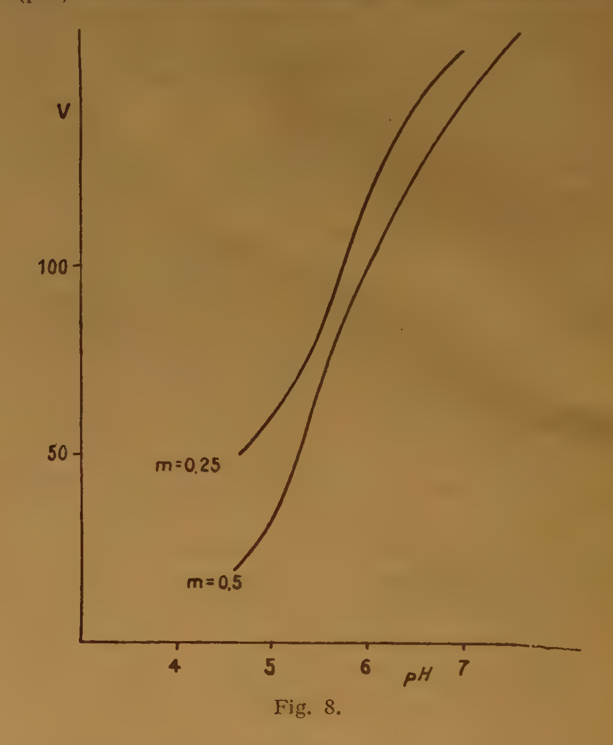


Fig. 8.

de la sérum-albumine subit un très grand changement (exemple : sérum-albumine 0.33 % et histidine 2.10^{-3} M pour $m = 0.25.10^{-3}$ et $m = 0.5.10^{-3}$ (fig. 6) ; sérum-albumine 1 % et histidine 5 à $6.78.10^{-3}$; $m = 0.25.10^{-3}$ et $m = 0.5.10^{-3}$ (fig. 7).

L'allure analogue de la courbe V(pH) montre que la fonction dissociée doit être la même. Mais la fonction V(m) étant différente dans les deux cas, nous pourrons en déduire, soit que la réaction de dissimulation est différente, soit que la réaction est troublée dans le cas de la sérum-albumine par une autre réaction.

Opérons à titre d'exemple sur un mélange d'acide thio-glycolique et d'histidine. On obtient les résultats suivants (fig. 8) pour une concentration en histidine

de $5.4.10^{-3}$ et en acide thio-glycolique de $0.1.10^{-3}$. On voit qu'ici comme dans le cas de la sérum-albumine on a, à pH constant, une variation importante de V avec *m*. Puisque l'acide thio-glycolique en aussi faible concentration agit sur la dissimulation à ces pH, alors qu'en l'absence d'histidine il ne donnerait pratiquement pas de dissimulation dans ces conditions, il est nécessaire d'en tenir compte dans l'étude des fonctions libres de la protéine (la cystéine pouvant y jouer le rôle que joue ici l'acide thio-glycolique). On pourra poursuivre cette étude par la recherche de mélanges des fonctions simples donnant lieu à la loi de dissimulation en fonction du pH et de la concentration *m* caractéristique de la protéine.

SUR LA SOLUBILITÉ DES SUBSTANCES ORGANIQUES AMPHIPATIQUES DANS LES GLYCÉRIDES NEUTRES ET HYDROXYLES

par Bernard A. Lindenberg
(Laboratoire de recherches de la Commission Internationale des Industries Agricoles, Paris)
Manuscrit reçu le 24/5/51

RÉSUMÉ

La solubilité dans les graisses neutres croît parallèlement à celle dans l'eau, dans l'ordre : Alcool normal < primaire ramifié < secondaire < tertiaire. Le coefficient de partage $\frac{\text{Glycérides}}{\text{Eau}}$ varie cependant dans le sens contraire, l'accroissement étant plus considérable pour l'hydrosolubilité.

La notion de la *lipophilie* en tant que caractéristique physicochimique *antagoniste* de l'*hydrophilie* perd ainsi sa signification générale, les *esters* glycériques d'acides gras présentant une attraction double pour les groupes polaires et non-polaires des solutés. Cette *amphipatie* s'accentue naturellement dans l'huile de ricin, contenant un glycéride d'acide gras (ricinoléique) *hydroxylé*.

Frumkin (1925) a généralisé la théorie de Langmuir, relative à l'activité superficielle des substances organiques en série homologue, à tous les phénomènes physiques impliquant un partage : « Lorsqu'une substance se partage entre deux phases, son coefficient de partage $K = e^{(W/RT)}$, où W est le travail dépensé pour faire passer une mole de substance d'une phase dans l'autre. Si nous désignons par W_{CH_2} le travail correspondant à un groupe CH_2, la relation pour les termes d'une série homologue sera en première approximation : $W_n = W_1 + (n - 1). W_{CH_2}$, lorsque W_n désigne le travail du n-tième terme. Avec la longueur de la chaîne, la grandeur W_n s'accroîtra suivant une progression arithmétique et la grandeur K suivant une progression géométrique, le quotient de cette progression ayant nécessairement la même valeur dans toutes les séries homologues. »

Le postulat de Frumkin ne se vérifie en fait qu' « en première approximation » en séries homologues *linéaires*, dans les systèmes de partage Lipides-Eau, et la question se pose si ce postulat ne s'applique pas d'une manière plus rigoureuse dans le cas des séries de substitution sur le même carbone.

Nous avons alors cherché à préciser l'allure des variations des constantes de partage des substances amphipatiques, tels les mono-alcools et cétones aliphatiques, entre l'eau-solvant polaire et les glycérides d'acides gras naturels, eux-mêmes à structure polaire-non polaire. En particulier, nous nous sommes demandé dans quel sens et dans quelle mesure l'hydrosolubilité des corps isomères, à grosseur moléculaire invariable, se répercute-t-elle sur leur solubilité dans les lipides.

Technique d'expériences. — Elle a consisté à agiter violemment pendant quelques heures, dans un tube en verre hermétiquement fermé à l'aide d'un bouchon de caoutchouc, un volume d'huile avec un volume d'eau, contrôlés par pesée, additionnés d'une quantité de soluté telle que sa concentration d'équilibre dans l'une ou l'autre phase du système de partage oscille entre 0,01 et 0,025 mol.g/litre. L'agitation terminée, le mélange est laissé au repos jusqu'à séparation des phases. On prélève alors successivement des parties aliquotes d'huile et d'eau, que l'on soumet à la distillation dans un appareil de Schloesing-Aubin, afin de séparer le soluté volatil. Celui-ci est ensuite dosé dans les distillats par argentochromométrie, suivant la technique microvolumétrique récemment mise au point par nous (1950). A noter que les premiers distillats sont souvent redistillés, pour diminuer la quantité de substances entraînables réductrices provenant de l'huile.

Dans le cas de l'huile de ricin visqueuse, d'un maniement volumétrique malaisé, on se contente d'effectuer les analyses sur la seule phase aqueuse, avant et après agitation avec l'huile. Connaissant la concentration initiale c_0 du soluté dans l'eau, $(c_0 - c_t)/c_t$ donne la valeur du coefficient de partage K, c_t étant la concentration finale.

Dans nos expériences, le coefficient de partage K est égal au rapport des quantités de soluté trouvées à l'équilibre dans un litre d'huile et dans un litre d'eau, et peut être considéré comme pratiquement indépendant de la dilution (zone de validité de la

loi de Henry dans l'eau et dans l'huile), les teneurs en soluté étant assez faibles dans l'une ou l'autre des phases en présence.

Dans ces conditions, le coefficient de partage *volumial* K peut être transformé en coefficient de partage *thermodynamique* K_{td}, si l'on connaît les masses spécifiques des deux solvants immiscibles et le poids moléculaire du solvant lipidique ; ce dernier coefficient exprimant le rapport de la *fraction moléculaire* du soluté dans la phase grasse sur celle dans la phase aqueuse. C'est ainsi qu'à 18°C, un litre de trioléine, à m. sp. de 0,915, renferme 915 : 884, soit 1,035 mol. g ; à la même température, un litre d'eau contient 55,43 mol. g. En admettant la constance de K pour des solutions infiniment diluées,

$$K \cdot (55{,}43 : 1{,}035) = K \cdot 53{,}5 = K_{td}$$

C'est cette dernière donnée que nous avons utilisée pour calculer les *coefficients de Henry* et d'*activité thermodynamique* des corps étudiés dans les glycérides, les valeurs ainsi obtenues étant, bien entendu, valables seulement en solution diluée, pour le couple binaire : solvant lipidique-soluté amphipatique (en l'absence de toute trace d'eau).

Résultats expérimentaux. — *La progression des valeurs de coefficient de partage des alcools homologues dans le système Huile d'olive (ou Trioléine)-Eau.* — En comparant les concentrations saturantes, correspondant aux limites de miscibilité des alcools avec l'eau pure ou chargée de carbonate de potassium (dans le cas des premiers termes se mêlant avec l'eau en toute proportion), FUHNER (1904) avait remarqué que la solubilité (molaire) dans l'eau diminuait en série homologue linéaire ascendante en progression géométrique 1 : 4 : 4^2 : 4^3... D'autre part, WROTH et REID (1916) trouvèrent que les racines carrées des valeurs de coefficient de partage K des cinq premiers alcools primaires entre l'huile de coton et l'eau variaient à peu près linéairement avec le nombre *n* d'atomes de carbone ; c'est-à-dire que le coefficient de partage augmentait 4 fois, à partir du méthanol, avec chaque groupe CH_2 ajouté à la chaîne aliphatique.

Alcool	K(25°C)	$\sqrt{K}$	$\frac{K_{n+1}}{K_n}$
Méthylique	0,0096	0,098	
Éthylique	0,0357	0,189	3,7
Propylique	0,156	0.392	4,4
Isobutylique	0,588	0,765	
Isoamylique	2,13	1,46	3,6

Si les deux ordres de faits rappelés étaient rigoureux, la solubilité dans l'huile de coton devait être la même pour tous les alcools, conséquence que l'expérience ne confirme point. En fait, comme cela appert de l'examen même des nombres figurant dans le pré-

TABLEAU I. — *Coefficients de partage et solubilités particulières dans le Trioléine et dans l'eau.*

	K(25°C)	$\frac{K_{n+1}}{K_n}$	K/M	$\frac{(K/M)_{n+1}}{(K/M)_n}$	K_{td}	*p*/N(eau)	(huile)	γ(eau)	(huile)
				Alcools primaires normaux					
Méthanol	0,0095		0,3		0,5135	184	358	1,51	2,94
Éthanol	0,035	3,6	0,75	2,5	1,846	218	118	3,69	2,00
Propanol	0,155	4,5	2,59	3,45	8,3	291	35	14,4	1,735
Butanol	0,63	4,05	8,5	3,284	33,64	359	10,7	52,9	1,57
Pentanol	2,3	3,645	26,0	3,065	122,6	532	4,34	214,0	1,745
Hexanol	(7,5)	3,28	73,7	2,83	402,3	649	1,61	903,0	2,24
Heptanol	(22,0)	2,95	191,25	2,6	1187,0	798	0,67	3560,0	3,00
Octanol	(59,0)	2,657	453,45	2,355	3154,0	1020,0	0,32	12300,0	3,90
				Alcools primaires ramifiés					
Isobutanol	0,55		7,44		29,5	499	16,9	43,0	1,465
Isopentanol	2,10	3,8	23,85	3,205	112,35	593	5,3	191,0	1,70
				Alcools secondaires					
Propanol	0,09	4,25	1,5		4,815	339,0	70,4	7,7	1,60
Butanol	0,38	3,9	5,175	3,45	20,5	431	21,0	25,1	1,225
Pentanol (asym.)	1,49	4,1	17,0	3,284	80,0	622	7,8	103,0	1,29
(sym.)	1,57		17,85	3,45	84,0		7,4		1,225
				Alcools tertiaires					
Butanol	0,22		3,0		11,9	503	42,35	11,8	0,995
Pentanol	0,91	4,13	10,35	3,45	48,7	582	12,0	35,0	0,72

cédent tableau, le facteur de progression K_{n+1}/K_n est loin d'être constant pour les alcools étudiés par les auteurs américains. Et il nous appartient aujourd'hui de préciser les règles présidant aux variations des constantes de partage des solutés organiques polaires dérivant les uns des autres par méthylation successive.

L'examen des nombres consignés dans le tableau ci-dessus montre que la progression se fait à un rythme ralenti, à partir de l'éthanol, en suivant la relation :

$$\text{(I)} \qquad \frac{K_{n+1}}{K_n} = 5 \cdot (0,9)^{n-2}$$

Dans ce produit, le nombre 5 constitue le *facteur de progression* et $(0,9)^{n-2}$ le *facteur de régression* (les chiffres entre parenthèses dans la colonne de K indiquent des valeurs calculées à l'aide de la formule (I).

La formule (I) ne s'applique pas au rapport des coefficients de partage Éthanol/Méthanol, égal à 3,6 au lieu de 5 : c'est que le *Carbinol*, à trois H libres, constitue une classe d'alcool à part. Le passage du méthanol à l'éthanol fait seulement apparaître la fonction alcool primaire ; l'exception confirme donc ici la règle.

Le rapport des valeurs de K des alcools ramifiés Isoamylique/Isopropylique n'est que légèrement supérieur à celui des alcools normaux correspondants, mais, par rapport à ceux-ci, les accroissements sont nettement plus grands entre alcools secondaires, plus considérables encore entre alcools tertiaires. Ces divergences trouveront leur explication dans la suite.

Tableau II. — *Progression des constantes de partage et des solubilités en séries de substitution du Carbinol.*

	K(25°)	K/M	p/N (huile)	γ (huile)
Méthyl-Carbinol	0,0345	0,75.1	1,18	2,00
Diméthyl-Carbinol ..	0,09	0,75.2	70,4	1,60
Triméthyl-Carbinol ..	0,22	0,75.4	42,35	0,995
Éthyl-Carbinol	0,155	2,5875.1	35,0	1,735
Méthyléthyl-Carbinol.	0,383	2,5875.2	21,0	1,225
Diméthyléthyl-Carbinol	0,91	2,5875.4	12,0	0,72
Diéthyl-Carbinol	1,57	2,5875.2.3,45	7,4	1,225

Progression géométrique des constantes de partage dans les séries de substitution. — Dans une série *linéaire*, les substitutions se font chaque fois sur un carbone d'un chaînon plus éloigné du carbinol (carbone porteur de la fonction OH). En revanche, dans une série dite de substitution, les groupes méthyliques remplacent des hydrogènes du même carbone. Dans une telle série, les propriétés physiques et physicochimiques varient plus lentement, plus régulièrement aussi, avec le nombre *r* de radicaux équivalents, que dans la série linéaire correspondante. C'est ainsi, par exemple, que le moment électrique permanent, intimement lié à la structure moléculaire, demeure invariable pour le carbinol et ses trois dérivés α-méthyliques.

Les données groupées dans le tableau II font ressortir que dans les séries constituées par un alcool primaire et ses deux dérivés α-méthyliques, les quotients K/M — du coefficient de partage sur le poids moléculaire du soluté — fournissent des valeurs qui doublent chaque fois qu'un H attaché au carbinol est remplacé par un CH_3. Dans ce cas particulier,

$$\text{(II)} \qquad \frac{K/M}{2^{r-1}} = \text{constante}$$

r étant le nombre de radicaux attachés au carbinol. Mais l'accroissement de K/M est encore géométrique lors des substitutions méthyliques, éthyliques, etc., aux H d'un C autre que le carbinol, selon la formule générale :

$$\text{(III)} \qquad \frac{K/M}{b^{r-1}} = \text{constante,}$$

b étant sous la dépendance double de la nature du radical et de la position dans la molécule alcoolique du carbone sur lequel s'opèrent les substitutions.

Le remplacement du premier H d'un CH_3 donne lieu, notons-le, à un accroissement de K/M de 1,2 à 1,25 fois supérieur à celui que l'on trouve pour les deux substitutions suivantes.

L'intervention de la position du C de substitution explique les divergences, apparentes, signalées plus haut, concernant la progression des alcools secondaires et tertiaires. Le butanol secondaire, par exemple, dérive du propanol secondaire par β-méthylation ; l'accroissement de K/M sera dans ce cas du même ordre (3,45 fois) que pour Propanol normal/Éthanol ; et il en sera encore de même pour le rapport des valeurs de K/M des alcools amylique et butylique tertiaires. Par rapport au butanol secondaire, K/M du pentanol secondaire symétrique (diéthylcarbinol) s'accroîtra encore 3,45 fois, mais K/M du méthylpropyl carbinol seulement 3,284 fois, la substitution portant ici sur un C en position γ (relativement au carbinol) comme dans le passage du propanol normal au butanol. normal L'alcool isoamylique asymétrique (méthyléthyl-éthanol) aura la valeur de K/M de l'isobutanol multipliée par 3,284, la dérivation s'opérant sur un Cγ ; mais K/M de l'alcool isoamylique symétrique dit de fermenta-

tion (Isobutylcarbinol) montrera une valeur seulement 3,126 fois supérieure à celle de l'isobutanol. Ce dernier chiffre s'obtient par les relations suivantes : (K/M) de l'Isobutanol = (K/M) du Propanol.3,45.f (nombre plus petit que l'unité, égal à 0,8-0,83, signifiant de combien de fois la substitution sur un C secondaire est moins opérante que sur un C primaire) ; d'autre part (K/M) de l'Isopentanol symétrique = (K/M) du Butanol.3,284.f = (K/M) du Propanol. $(3{,}284)^2.f$; d'où,

$$\frac{\text{(K/M) Isopentanol sym.}}{\text{(K/M) Isobutanol}} = \frac{(3{,}284)^2}{3{,}45} = 3{,}126.$$

Mais en réalité, l'alcool isoamylique de fermentation, bouillant entre 129 et 131°C, constitue un mélange des deux isomères primaires ramifiés, et le facteur de multiplication sera intermédiaire entre ceux indiqués pour les isomères purs, soit 3,205.

Coefficients de Henry et d'activité thermodynamique des molécules amphipatiques dans la trioléine (ou l'huile d'olive). — Dans les cinq dernières colonnes des tableaux I et II, on a indiqué les valeurs du coefficient de partage thermodynamique K_{td}, les coefficients de Henry p/N (N-fraction molaire du soluté, p-sa pression au-dessus de la solution) dans l'eau et dans l'huile, et les coefficients d'activité thermodynamique $\gamma = p/p_0.\text{N}$ (p_0-pression de vapeur du soluté à l'état pur) dans les mêmes milieux. Les données relatives à l'eau ont été empruntées à Butler et coll. (1935).

Il appert ainsi que le coefficient de Henry, dont l'inverse mesure la fraction molaire atteinte dans la phase lipidique sous une pression partielle constante des solutés, diminue d'une manière irrégulière en série linéaire : 3 à 3,3 fois avec les quatre premiers termes, 2,5 fois avec les trois termes suivants, et deux fois seulement en passant de l'heptanol à l'octanol. En revanche, le coefficient de liposolubilité varie régulièrement en séries de substitution. Dans le cas des dérivés α-méthyliques, par exemple, le rapport p/N dans l'huile diminue 1,66 fois environ avec chaque CH_3 substitué à un H carbinolique, et cela aussi bien en partant de l'éthanol que du propanol :

(IV) $p/\text{N(huile)} \cdot b^{r-1} = \text{constante}$, b étant égal ici à 1,66

Entre isomères de position, le coefficient de liposolubilité augmente aussi régulièrement : p/N (huile) est deux fois plus grand pour les alcools propylique et butylique secondaire que pour les isomères normaux correspondants, et à son tour le butanol tertiaire a une valeur de p/N deux fois plus considérable que celle du butanol secondaire. La progression est encore géométrique avec les isomères amyliques, le facteur de progression étant égal à 1,66 environ.

Tableau III. — *Coefficients de Henry et coefficients d'activité des alcools isomères dans les glycérides de l'huile d'olive.*

	K(25°)	p/N dans l'huile	γ dans l'huile
Propanol normal	0,155	35,0	173,5
» secondaire	0,09	70,4	160,0
Butanol normal	0,63	10,65	1,57
» iso	0,55	16,9	1,465
» secondaire	0,38	21,0	1,225
» tertiaire	0,22	42,35	0,995
Pentanol normal	2,29	4,35	1,745
» iso	2,10	5,3	1,70
» secondaire (sym.)	1,57	7,4	1,225
» tertiaire	0,91	12,0	0,72

Mais si le coefficient de Henry donne une mesure de l'énergie libre de solvatation, c'est le *coefficient d'activité thermodynamique* $\frac{p}{p_0 \cdot \text{N}}$, indépendant de la volatilité propre des solutés, qui nous renseigne sur l'idéalité (en solution diluée) du mélange. A supposer que le milieu thermodynamique du mélange reste constant avec l'accroissement de la fraction solutée, γ constitue une mesure inverse de la solubilité au sens courant du mot : cela peut arriver avec des substances peu solubles auxquelles la loi de Henry s'applique depuis les dilutions infinies jusqu'à la saturation. Mais même pour des substances miscibles, le coefficient d'activité en solution diluée constitue un indice de comparaison utile du degré d'idéalité ou de parenté physicochimique avec le solvant.

C'est ainsi qu'en examinant les données figurant dans les deux dernières colonnes des tableaux précédents, l'on constate qu'*en général le coefficient d'activité thermodynamique varie relativement peu dans les glycérides neutres.* En série linéaire, γ diminue d'abord du méthanol au butanol, pour remonter ensuite à mesure que s'allonge la chaîne aliphatique. Les variations observées sont ici en quelque sorte symétriques : parmi les sept premiers alcools normaux, on trouve à peu près la même valeur de γ (huile) pour le premier et le septième, le deuxième et le sixième, le troisième et le cinquième, avec un minimum (maximum de liposolubilité) pour le butanol.

Le méthanol a donc la même affinité pour les lipides neutres que l'heptanol, en dépit d'une affinité pour l'eau 237 fois plus grande du premier alcool :

il n'y a donc pas d'antagonisme constant entre hydro- et lipo-solubilité. Plus instructive encore est la baisse relativement considérable observée dans les valeurs de γ (huile) en série d'alcools isomères, parallèle à celle, plus considérable encore, il est vrai, de ces valeurs dans l'eau. Cela nous dit que *lorsque le poids (ou le volume) moléculaire du soluté demeure inchangé, l'augmentation d'affinité pour l'eau s'accompagne nécessairement d'une augmentation d'affinité* (de solution) *pour les esters glycériques d'acides gras* naturels. La liposolubilité ne saurait donc être opposée à l'hydrosolubilité, les glycérides même neutres se comportant comme un solvant lyophile, du fait de la présence dans leur molécule des liaisons ester polaires.

Solubilité égale des substances amphipatiques dans l'huile de ricin. — Le parallélisme entre les coefficients de partage dans le système huile de ricin : eau et les coefficients d'activité, mis en évidence dans le tableau V (constance du rapport γ/K) signifie que le coefficient d'activité a la même valeur, sensiblement, dans cette huile, pour tous les corps étudiés.

Cette constance doit permettre d'étudier les coefficients d'activité dans l'eau des substances amphipatiques par la détermination de leur coefficient de partage dans le système envisagé.

L'affinité de solution invariable que font preuve les lipides de l'huile de ricin s'explique par la balance particulière des groupes polaires (— O.CO —, — OH) et non polaires (chaînons carbonés) qui se trouve être réalisée au sein de cette huile hydroxylée ; si bien, que la somme des tendances hydrophiles et lipophiles demeure constante pour des solutés amphipatiques de polarité cependant variable. Mais il est permis de se demander, si la *ricinophilie* conservera encore sa fixité dans le cas de molécules à prédominance nette des groupes hydrophiles ou hydrophobes.

TABLEAU IV. — *Solubilités comparées des liquides organiques à différente fonction chimique.*

Soluté	K(25°)	K_{td}	p/N(eau)	(huile)	γ(eau)	(huile)
Triméthylcarbinol	0,22	11,9	503	42	11,8	1,0
Acétone	0,24	12,85	1.390	108	6,0	0,47
Éther éthylique	4,6	246,1	37.200	151,5	96,3	0,28
Chloroforme	100,0	5.350	162.000	30,3	817,0	0,15

Liposolubilité comparée de quelques solvants organiques à différentes fonctions polaires. — La comparaison de ces quatre liquides organiques, tous miscibles avec les graisses liquides, va nous montrer l'impossibilité qu'il y a de juger de la liposolubilité sur la seule base du coefficient de partage lipide/eau. Le triméthylcarbinol et l'acétone, miscibles tous les deux à la fois dans l'eau et dans les huiles, montrent des coefficients de partage Trioléine : Eau très voisins; mais ce résultat est la conséquence d'une attraction deux fois plus grande de l'acétone et par l'eau et par l'huile. L'éther diéthylique, dont la valeur de K est 18,5 fois plus grande que celle de l'acétone affiche un coefficient d'activité dans l'huile seulement 1,7 fois plus petit, mais celui dans l'eau est ici 11,5 fois plus considérable qu'avec l'acétone : c'est que la fonction éther-oxyde — O — est peu attractive pour H_2O mais beaucoup plus pour les liaisons ester des lipides (— CO — O —). De même le chloroforme, 12 fois moins soluble dans l'eau, montre une liposolubilité deux fois accrue par rapport à l'éther. Même donc pour les corps peu polaires, la diminution d'hydrosolubilité ne se répercute que très modérément sur la liposolubilité dans le sens de son accroissement.

Nous arrivons ainsi à concevoir les glycérides d'acides gras comme un milieu thermodynamique balancé, à double attraction pour les groupes polaires et non-polaires des solutés.

TABLEAU V. — *Variation parallèle des coefficients de partage K dans le système Huile de ricin : Eau et des coefficients d'activité thermodynamique γ dans l'eau des mono-alcools diphatiques.*

Soluté	γ (eau)	K(18°C)	γ (eau)/K
Méthanol	1,51	0,06	25,25
Éthanol	3,69	0,15	24,6
Isopropanol	7,7	0,295	25,65
Butanol tert.	11,8	0,48	24,6
Propanol n.	14,4	0,565	25,5
Butanol sec.	25,1	1,03	24,4
Isobutanol	43,2	1,70	25,4
Butanol n.	52,9	2,12	25,0

Discussion et conclusions. — L'intervention de la grandeur des molécules dissoutes dans la progression des coefficients de partage en séries de substitution (formules II et III) ne signifie pas que la liposolubilité augmente avec la grosseur moléculaire. Sans

entrer dans les détails, disons qu'aussi bien l'hydro- comme la lipo-solubilité diminue avec l'accroissement des molécules, mais tandis que dans l'huile la diminution est simplement parallèle, celle dans l'eau se fait au carré du poids (ou du volume) moléculaire des solutés. De sorte que le rapport des deux solubilités, que constitue le coefficient de partage Huile : Eau, fait ressortir son apparente augmentation en fonction de la grandeur des molécules solutées.

Les faits dégagés se résument essentiellement à dire, que la solubilité dans les graisses neutres naturelles augmente avec l'hydrosolubilité des substances à structure polaire-non polaire. La notion de la *lipophilie* en tant que caractéristique physicochimique antagoniste de l'*hydrophilie* perd ainsi sa signification générale.

Dans les graisses plus polaires, telle l'huile de ricin, la solubilité (thermodynamique) semble être à peu près la même pour toute substance amphipatique. Ce fait permet d'envisager l'utilisation des coefficients de partage dans le système Huile de ricin : Eau comme moyen d'étude des coefficients d'activité thermodynamique dans l'eau.

BIBLIOGRAPHIE

Butler J. A. V., Ramchadani C. N., et Thomson D. W. 1935. — *J. Chem. Soc.*, **280**.

Frumkin A., 1925. — *Z. physik. Chem.*, **116**, 502.

Fuhner H., 1904. — *Arch. exp. Pathol. Pharm.*, **52**, 69.

Lindenberg B. A., et Guillemet R. — *Comptes rendus*, 1950, **230**, 2104.

Wroth et Reid, 1916. — *Am. Chem. Soc.*, **38**, 2316.

LES MOMENTS DIPOLAIRES DE QUELQUES HYDROCARBURES POLYCYCLIQUES

par E. D. BERGMANN (*), E. FISCHER (*) et B. PULLMAN (**)

Manuscrit reçu le 5/6/1951

RÉSUMÉ

Des interactions stériques entre des atomes trop proches les uns des autres sont à l'origine de déformations de configurations électroniques produisant de faibles moments dipolaires dans certains hydrocarbures polycycliques.

On a observé un moment de 0,45 D dans le pérylène, de 0,7 D dans le 3,4 benzophénanthrène.

Le triphénylène est dépourvu de tout moment, probablement à cause de sa grande symétrie et la même remarque s'applique au tétrabenzonaphtalène.

Dans quelques travaux récents, des structures polaires ont été proposées pour certains hydrocarbures polycycliques. Non seulement pour les fulvènes qui forment le sujet principal d'une série de mémoires, que nous publions à ce moment dans le Bulletin de la Société Chimique de France, mais aussi pour le pérylène (I) et l'acénaphtène (II) pour lesquels des moments égaux respectivement à 2,1 et 1,6 D ont été rapportés ([1], [2]). (Dans sa deuxième publication ([2]), LUMBROSO donne 0,97 D comme moment de l'acénaphtène.) De même, les mesures de la susceptibilité magnétique ([3]) semblent indiquer des structures un peu anormales dans ces deux composés et quelques hydrocarbures apparentés.

Un ré-examen du moment du pérylène (I) a montré que, bien qu'il diffère légèrement de 0, sa valeur n'excède pas quelques dixièmes de Debye ; pour l'acénaphtène (II), un moment de 0.85 $\pm$ 0.03 était observé, qui reflète la ressemblance avec le dibenzyle ([4]). (La structure et le moment de l'acénaphtylène et du fluoranthène sont discutés dans le mémoire suivant ([5])). Partiellement, la différence entre ces chiffres et ceux mesurés auparavant, est due à l'incertitude quant à la valeur de la polarisation électronique qui entre dans le calcul du moment dipolaire. SYRKIN et DIATKINA ([6]) ont déjà observé que les hydrocarbures polycycliques aromatiques présentent souvent une exaltation de quelques unités de la réfraction moléculaire (par rapport à la valeur calculée à partir des réfractivités des liaisons localisées), et l'on ne sait pas si l'on doit préférer les chiffres théoriques ou expérimentaux (ligne D) pour le calcul du moment. Cette incertitude, qui est plus sérieuse pour les substances à faible moment, est aggravée encore dans le cas de substances colorées par la possibilité de dispersion anormale. Pour le pérylène (I), par exemple, la réfraction moléculaire calculée (à partir de la valeur pour le naphtalène) est de 85,8, alors que la valeur expérimentale est de 99,5 $\pm$ 2 cc. Avec une polarisation totale de 104 cc, ces deux chiffres donneraient pour le moment des valeurs respectives de 0,8 D et 0,4 D.

L'existence d'un moment dans l'acénaphtène s'explique naturellement par l'effet inductif du cycle saturé, sa valeur étant de l'ordre de grandeur correspondant à cet effet. La contribution de l'hyperconjugaison est probablement très faible ([2]). L'existence d'un moment dans le pérylène est plus surprenante, les calculs usuels de la méthode des orbitales moléculaires, effectués dans l'hypothèse de la planéité de la molécule, conduisant à une distribution uniforme des charges et laissant par conséquent espérer un moment nul ([7]). La valeur du moment, bien que faible, est d'autre part supérieure à celle à laquelle on s'attendrait, en tenant compte de la variation de l'électronégativité des carbones d'un système conjugué en fonction de leur valence libre ([8]). L'explication de l'existence et de la valeur du moment dans le pérylène doit donc probablement être recherchée dans l'impossi-

(*) The Weizmann Institute of Science, Rehovoth, Israel et (**) Institut du Radium, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.

bilité de l'existence de cette molécule sous une forme plane « normale ». La distance entre les hydrogènes fixés sur les carbones marqués avec un astérisque étant inférieure à la distance minimum dans laquelle la coplanéité est possible, la répulsion entre ces positions doit conduire, soit à une destruction partielle de planéité, soit à une déformation des distances normales. Les deux effets ont pour conséquence d'accentuer les différences entre les électronégativités des différents carbones de la molécule et de produire un faible moment mesurable.

On devrait s'attendre au même résultat pour d'autres molécules analogues, telle le 3,4 benzophénanthrène (IV) ou le tétrabenzonaphtalène (V). (Pour la structure de V dans l'état cristallin, voir SCHMIDT (9)). Effectivement IV a un moment mesurable d'environ 0,7 D, ce qui constitue déjà une valeur assez élevée. Le phénomène n'est peut-être pas sans relation avec le pouvoir cancérigène de cette molécule. Le moment de V est zéro. Sa symétrie, il est vrai, n'est pas plus grande que celle du pérylène (I) ; mais les quatre paires d'atomes d'hydrogène (*) qui se recouvrent, sont arrangées symétriquement d'une façon qui permet la neutralisation complète de l'effet de recouvrement.

Dans le même ordre d'idées, nous avons été intéressés également par les propriétés inattendues du triphénylène (III) : dans l'état solide (10), sa structure indique l'action de forces intermoléculaires appréciables, d'un ordre de grandeur compatible avec un caractère polaire de la molécule et le spectre à basse température indique l'effet de « thermochromie » (11). CLAR (12) a conclu que, dans ces conditions, une forme non-planaire est stabilisée, grâce au recouvrement des trois paires d'atomes d'hydrogène qui sont incapables de se placer dans le plan du squelette polycyclique. Néanmoins, le triphénylène ne présente aucun moment appréciable. Il est probable que ce fait est dû à la grande symétrie de la molécule.

Nous étudions à présent les spectres de ces substances à basse température.

I II III

IV V

MATÉRIAUX

L'*acénaphtène* (II) était un produit commercia qui était purifié par son picrate et recristallisé dans l'alcool. F 95°.

Le *pérylène* (I) était préparé d'après SCHOLL, SEER et WEITZENBOECK (13) par déshydrogénation de l'α, α'-dinaphtyle et ce dernier d'après SCHOEPFLE (14). Recristallisé dans l'acétate de butyle, il avait F 264°.

3,4 *Benzophénanthrène* (IV), recristallisé dans l'alcool, F 68° (15).

Pour la synthèse du *triphénylène* (III), la méthode de MANNICH (16) était celle qui convenait le mieux : condensation de la cyclohexanone en dodécahydro-triphénylène et déshydrogénation de celui-ci. Au lieu de sélénium (17), on se servait de palladium dans ce but : le dodécahydro-triphénylène (2,5 g) était chauffé à 300° pendant 12 heures avec une quantité égale de palladium (sur charbon actif, 2 %). Le triphénylène cristallise dans l'alcool isopropylique sous forme d'aiguilles incolores, F 198°. Rendement, 2 g.

Dans la synthèse de RAPSON (18), la déshydrogénation ne nous donnait pas de triphénylène pur ; quand on traitait le cyclohexényl-2 phényl-1 cyclohexanol ($Eb._{0,05}$ 140-155°) au chlorure d'aluminium et déshydrogénait le produit liquide ($Eb._{26}$ 227-233°), on obtenait un picrate orange qui, après recristallisation dans l'alcool, avait F 175-176° et donnait des chiffres analytiques correspondant au picrate d'un tétrahydro-triphénylène.

Anal. $C_{24}H_{14}O_7N_2$. Calc. C 62,5 H 4,1 N 9,1
Tr. C 62,8 H 4,1 N 8,9 ; 9,1.

Tétrabenzonaphthalène (V). D'après GOMBERG et BACHMANN (19), la fluorénone est réduite en fluorénone-pinacol (F 191-192°) et le pinacol transposé en pinacoline (F 255°). A la réduction et transposition rétropinacolinique simultanée de la pinacoline en (V), la modification de la méthode de CLEMMENSEN (20) proposée par MARTIN (21) est appliquée. (KLINGER et LONNES (22) et WERNER et GROB (23) ont effectué cette réaction par le moyen du phosphore et de l'acide iodhydrique). La réaction est effectuée en présence d'alcool éthylique et prend presque une semaine de chauffage continu ; pendant cette période, l'on ajoute de temps en temps un peu d'alcool et d'acide chlorhydrique concentré. Le produit est recristallisé dans le toluène, F 218° (réf. (24) : 218°). Picrate, F 200°.

Moments dipolaires. — Les déterminations des moments dipolaires ont été exécutées et rapportées d'après la méthode indiquée antérieurement (25, 26). Comme polarisation d'orientation, on se sert de la différence $P_\infty - R^D_{obs.}$ (au lieu de $P_\infty - R^D_{obs.} \times 1,05$), car la polarisation atomique décroît avec une diminution de groupes polaires dans la molécule.

TABLEAU I. — *Constantes diélectriques, densités et indices de réfraction (solutions benzéniques, 30°).*

$\omega \times 10^4$	$\Delta\varepsilon \times 10^4$	$\Delta d \times 10^5$	$\Delta n \times 10^4$	$\omega \times 10^4$	$\Delta\varepsilon \times 10^4$	$\Delta d \times 10^5$	$\Delta n \times 10^4$
Pérylène (I)				*Acénaphtène* (II)			
7,4	9			49	42		
23,2	20			90	76		
36,1	34			155	131		
45,8	42			204	170		
54,1	50	145	15	272	230	495	33
79,6	—	215	22	533	—	965	65
Triphénylène (III)				*3,4 Benzophénanthrène* (IV)			
21,0	15			13,5	11		
53,5	34			33,0	29		
76,5	48			53,5	45		
108,0	68	260	21	71,5	61	175	15
224,0	—	550	45	140,0	—	340	30
Tétrabenzonaphtalène (V)							
16,8	9						
42,7	33						
76,3	54						
111,6	78	315	28				
181,5	—	515	46				

TABLEAU II. — *Constantes empiriques, réfractions moléculaires, polarisations moléculaires et moments dipolaires.*

Substance	$C\alpha\varepsilon_0$	β	$C'\gamma n_0^2$	R^D_{calc} (cc)	R^D_{obs} (cc)	P_∞ (cc)	$P_\infty - R^D_{obs}$ (cc)	μ (D)
I	0,177	0,310	0,163	85,8	99,5 ± 2	104	4,5	0,45 ± 0,15
II	0,161	0,209	0,070	51,5	52 ± 0,5	66,5	14,5	0,85 ± 0,03
III	0,119	0,282	0,116	83,0	81,5 ± 0,8	82,9	0	0
IV	0,164	0,279	0,124	83,0	83,5 ± 1	93,6	10	0,70 ± 0,07
V	0,136	0,328	0,146	113	122 ± 1	120	0	0

BIBLIOGRAPHIE

(1) LUMBROSO. — *Compt. Rend.*, 1947, **225**, 1003.
(2) LUMBROSO. — *Compt. Rend.*, 1949, **228**, 1425.
(3) BUU-HOI et PACAULT. — *J. de Physique*, 1945, **6**, 33,
(4) RIEDINGER. — *Phys. Ztschr.*, 1938, **39**, 380.
(5) PULLMAN et collaborateurs. — *J. de Chimie Physique*, 1951, sous presse.
(6) SYRKIN et DIATKINA. — *Structure of Molécules and the Chemical Bond*, p. 203 (New-York-London, 1950).
(7) G. BERTHIER et B. PULLMAN. — *Bull. Soc. Chim.*, 1949, **16**, D. 457.
(8) A. LAFORGUE. — *J. de Chimie Physique*, 1951, **48**, 17.
(9) SCHMIDT. — Observations inédites.
(10) KLUG. — *Acta Crystallographica*, 1950, **3**, 165, 176.
(11) CLAR. — *Spectrochimica Acta*, 1950, **4**, 116.
(12) CLAR. — *J. Chem. Soc.*, 1950, 1823.
(13) SCHOLL, SEER et WEITZENBOECK. — *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 1910, **43**, 2202.
(14) SCHOEPFLE. — *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1923, **45**, 1566.
(15) SZMUSZKOWICZ et MODEST. — *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 566.
(16) MANNICH. — *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 1907, **40**, 159.
(17) DIELS et KARSTENS. — *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 1907, **60**, 2323.
(18) RAPSON. — *J. Chem. Soc.*, 1941, 15.
(19) GOMBERG et BACHMANN. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1927, **49**, 236.
(20) Voir MARTIN. — Organic Reactions, vol. I, p. 155 (New York, 1942).
(21) MARTIN. — *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 1438.
(22) KLINGER et LONNES. — *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 1896, **29**, 2152.
(23) WERNER et GROB. — *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 1904, **37**, 2887.
(24) ELSEVIER. — *Encyclopaedia of Organic Chemistry*, vol. **14**, p. 486 (New York, Amsterdam, 1940).
(25) E. BERGMANN et FISCHER. — *Bull. Soc. Chim.*, 1950, **18**, 1084.
(26) FISCHER. — *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 395.

STRUCTURE ÉLECTRONIQUE, PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES ET CHIMIQUES DE L'ACÉNAPHTYLÈNE, DU FLUORANTHÈNE ET DE COMPOSÉS APPARENTÉS.

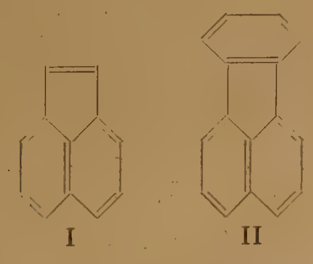
par Mme A. PULLMAN (*), B. PULLMAN (*), E. D. BERGMANN (**), G. BERTHIER (*), E. FISCHER (**), Y. HIRSHBERG (**) et Mlle J. PONTIS (*)

Manuscrit reçu le 5/6/51

RÉSUMÉ

Les résultats d'une étude théorique (par la méthode des orbitales moléculaires) de la structure électronique de l'acénaphtylène et du fluoranthène sont utilisés pour l'interprétation de leurs principales propriétés physicochimiques et chimiques : moments dipolaires, spectres d'absorption ultraviolette (position des bandes, leur intensité, anisotropie du processus d'absorption), potentiels de réduction sur l'électrode à gouttes de mercure, anisotropie diamagnétique, réactivité chimique. On indique également les résultats d'une étude théorique analogue pour le *bis*-péri-phénylène-naphtalène, le rubicène et le *bis*-phénylènenaphtacène et l'on interprète la position de la plus lointaine bande d'absorption dans ces composés.

Du fait qu'ils contiennent un noyau conjugué pentagonal, l'acénaphtylène (I), le fluoranthène (II) et les autres hydrocarbures de ce groupe s'apparentent à la famille des fulvènes, dont nous étudions à ce moment la structure dans une série de mémoires au Bulletin de la Société Chimique de France. Le présent article rend compte d'une série de recherches théoriques (par la méthode des orbitales moléculaires) et expérimentales concernant ces composés. Certains des résultats théoriques décrits ici relatifs à l'acénaphtylène et au fluoranthène ont déjà été obtenus précédemment par SANDORFY et collaborateurs [1]. Ils sont reproduits ici afin d'avoir une vue d'ensemble sur les propriétés de ces molécules.



(*) *Institut du Radium*, 11, rue Pierre Curie, Paris, Ve.
(**) *Weizmann Institute of Science*, Rehovoth (Israël).

I. Acénaphtylène et fluoranthène. — Le tableau I contient les énergies des orbitales moléculaires dans l'acénaphtylène et le fluoranthène, compte tenu de l'intégrale de recouvrement (avec S = 0,25). La figure 1 représente la distribution des charges électriques et la figure 2 celle des indices de liaison mobile dans les mêmes molécules.

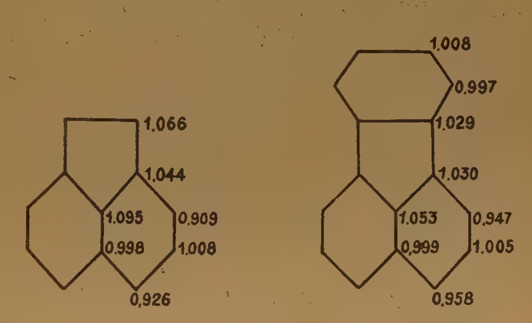


Fig. 1. — Distribution des charges électriques.



Fig. 2. — Les indices de liaison mobile.

Discussion des résultats. — a) *Moments dipolaires.* — La distribution non homogène des électrons mobiles devrait, en principe, conférer à ces hydrocar-

Vyřazeno - Duplikát

Tableau I. — *Energies des orbitales moléculaires.*

Composé	Acénaphtylène	Fluoranthène
Orbitales antiliantes....		S — 5,8516
		A — 5,2400
	S — 5,7818	A — 2,7170
	A — 3,6886	S — 2,3916
	S — 2,2301	A — 1,7465
	A — 1,9473	S — 1,3333
	S — 1,3333	S — 1,1690
	A — 0,3064	A — 0,4088
$m = \frac{E - \alpha}{\gamma}$		
Orbitales liantes	S 0,5499	A 0,5353
	A 0,6879	S 0,6270
	S 0,8000	S 0,8000
	A 1,1843	A 0,8878
	S 1,1870	S 1,0721
	S 1,5274	A 1,1991
		S 1,3333
		S 1,5642

Les symboles S ou A placés devant les coefficients correspondent à la symétrie ou l'antisymétrie vis-à-vis de la réflexion par rapport au plan de symétrie de la molécule.

bures un moment dipolaire mesurable, allant dans les deux cas, du cycle naphtalénique vers le noyau

Les données expérimentales sont reproduites ci-après (tableaux II et III). Les moments ont été déterminés et sont rapportés ici d'après la méthode indiquée auparavant (3) (4). Comme la polarité des hydrocarbures est très faible, il était suffisant de prendre comme polarisation d'orientation la différence $P_\infty - R_D^{obs.}$ (au lieu de $P_\infty - R_D^{obs.} \times 1.05$).

Tableau II. — *Constantes diélectriques, densités et indices de réfraction (solutions benzéniques, 30°).*

$\omega \times 10^4$	$\Delta\varepsilon \times 10^4$	$\Delta d \times 10^5$	$\Delta n \times 10^4$
	Acénaphthylène		
49	27		
125	66		
223	111		
283	145	625	43
531	-	1170	81
	Fluoranthène		
64	40		
117	70		
162	99		
234	141		
289	175	670	58
687	—	1590	134

Tableau III. — *Constantes empiriques, réfractions moléculaires, polarisations et moments dipolaires.*

Substance	$C\alpha E_0$	β	$C'\gamma n_0^2$	$R^D_{calc.}$ (cc)	$R^D_{obs.}$ (cc)	P_∞ (cc)	$P_\infty - R^D_{obs.}$ (cc)	μ(D)
Acénaphtylène	0.098	0.228	0.088	52.3	53.0 ± 0.5	55.0	2	0.3 ± 0.1
Fluoranthène	0.115	0.267	0.118	69.3 (*)	73.5 ± 0.4	73.6	0	0

(*) Calculé sur la base de naphthalène.

L'acénaphtylène a été préparé d'après la méthode de Kloetzel et Mertel (5) ; recristallisé dans l'alcool, il formait des cristaux jaunes, F. 92°. Le fluoranthène était un produit de commerce ; après purification comme picrate et recristallisation dans le heptane, il formait des aiguilles jaunâtres, F. 110°.

pentagonal. Le moment devrait être relativement faible, probablement inférieur à 1 Debye. En effet, les diagrammes de la figure 1 construits dans l'approximation classique (même intégrale coulombienne pour tous les atomes de C et même intégrale d'échange pour toutes les liaisons C — C) correspondent aux moments théoriques de 2,8 D et de 2 D pour l'acénaphtylène et le fluoranthène respectivement, de sorte que l'on peut prévoir que les perfectionnements d'usage, du type Wheland-Mann par exemple, ramèneraient les moments théoriques de ces molécules à environ 0,7 D et 0,5 D respectivement (2).

En désaccord partiel avec la prévision théorique les mesures expérimentales semblent indiquer l'existence d'un faible moment dans l'acénaphtylène, moitié plus faible que le moment prévu plus haut, et l'absence totale de moment dans le fluoranthène.

Les raisons du désaccord entre la théorie et l'expérience en ce qui concerne la grandeur du moment dipolaire dans l'acénaphtylène et son existence même dans le fluoranthène ne sont pas tout à fait claires. Il est possible, en premier lieu, que le moment théorique doive en réalité être plus faible que nous ne le prévoyons plus haut, de sorte qu'il soit difficilement mesurable. En effet, lorsque nous supposons, comme nous l'avons fait au début de ce paragraphe, que le moment théorique que l'on pourrait obtenir en perfectionnant notre calcul primaire serait de l'ordre de quelques dixièmes de Debye, nous nous basons sur les indications d'une étude analogue effectuée pour les fulvènes. Dans ce cas particulier les résultats de la théorie perfectionnée sont effectivement en excellent accord avec les résultats de l'expérience. Toutefois, il faut tenir compte du fait que

ces perfectionnements théoriques et en particulier la correction du type WHELAND-MANN sur les intégrales coulombiennes des carbones, justes dans leurs principes, sont jusqu'ici assez arbitraires en ce qui concerne leur valeur numérique. Ainsi par exemple la même correction que celle utilisée par WHELAND et MANN dans le cas du fulvène est tout à fait insuffisante pour ramener le moment théorique de l'azulène à une valeur en accord avec le moment expérimental ([6]). De toute évidence il faudrait utiliser dans ce dernier cas une correction plus forte. Il se peut qu'il en soit de même pour les composés qui nous intéressent dans cet article de sorte que leur moment théorique soit encore plus proche de zéro qu'il ne le paraît à première vue. En réalité, il convient d'espérer que la connaissance des moments dipolaires expérimentaux d'un grand nombre d'hydrocarbures aromatiques non-benzénoïdes permettra de déterminer avec plus de précision la nature des correctifs qu'il faut appliquer à un calcul primaire du type de celui reproduit sur la figure 1 pour le rapprocher le plus possible de la réalité expérimentale.

Il se peut, d'autre part, également que la petitesse ou l'absence du moment soient dues à l'influence de facteurs structuraux de nature différente dont on n'a pas tenu compte dans le calcul : par exemple, il est possible que la tension qui doit exister à l'intérieur du noyau pentagonal de I et II, provoque une inhibition partielle de la conjugaison entre la double liaison éthylénique ou le noyau benzénique et le cycle naphtalénique. Un tel état de choses conduirait à la diminution du moment éventuel. A l'appui d'une telle hypothèse on peut signaler l'intéressante observation de KITAIGORODSKI ([7]) à propos de la structure d'un composé apparenté, l'acénaphtène III :

H_2C—CH_2

III

l'examen de cette molécule aux rayons X indique une distance exceptionnellement grande de 1,64 Å pour la liaison CH_2 — CH_2. Cet allongement peut être attribué à l'existence de tensions internes (*).

(*) Une telle inhibition de conjugaison paraît également être indiquée par la valeur très élevée (en cm^{-1}) de la fréquence de vibration des liaisons C = 0 de l'acénaphtènequinone (voir M. L. JOSIEN et N. FUSON, *J. Amer. chem. Soc.* 1951, **73**, 478.

b) *Spectres d'absorption ultra-violette.* — Les spectres d'absorption ultra-violette de l'acénaphtylène et du fluoranthène sont reproduits sur les figures 3 et 4 et décrits dans le tableau IV.

TABLEAU IV. — *Spectres ultraviolets de l'acénaphtylène et du fluoranthène (en solution dioxanique).*

Fluoranthène		Acénaphtylène	
λ(Å)	log E_m	λ(Å)	log E_m
3590	3.94	4380	1.13
3420	3.92	4120	2.19
3220	3.81	3900	2.34
3090	3.57	3390	3.69
2870	4.61	3330	3.69
2820	4.25	3220	4.01
2765	4.36	3100	3.92
2620	4.12	2750	3.46
2360	4.66	2650	3.48
		2300	4.72

Le tableau V contient la description de certaines caractéristiques théoriques et expérimentales des deux plus lointaines bandes d'absorption de ces molécules, considérées comme représentant les transitions $N \rightarrow V_1$ et $N \rightarrow V_2$. La connaissance de l'énergie calculée de ces transitions, en unités γ, et de la position de la bande correspondante permet l'évaluation du γ spectroscopique pour les états singulets de ces composés ([8]). Les intensités théoriques sont exprimées en fonction du moment de la transition Q, de sa force dipolaire D et de sa force oscillatrice f, cette dernière quantité traduisant la probabilité pour que la molécule passe de l'état fondamental à l'état excité correspondant ([9]). Le $f_{exp.}$ est donné par

$$f_{exp} = 4{,}32 \times 10^{-9} \int_S \varepsilon\nu d\nu$$

où $\varepsilon\nu$ est le coefficient d'extinction moléculaire (ν étant exprimé en cm^{-1}) et S le domaine de fréquences formant la transition considérée. En ce qui concerne la nomenclature de la transition selon la théorie des groupes, remarquons que l'acénaphtylène et le fluoranthène appartiennent au même groupe de symétrie que le fulvène (voir réf. ([8])).

On constate que conformément à la prédiction de la théorie, le passage de l'acénaphtylène au fluoranthène s'accompagne d'un déplacement hypsochrome de la plus lointaine bande d'absorption. La valeur du $\gamma_{spect.}$ est « normale », du même ordre de grandeur que dans les fulvènes. Le $f_{théor.}$ s'accorde avec le $f_{exp.}$ à un facteur de correction près qui est du même ordre de grandeur que le facteur empirique

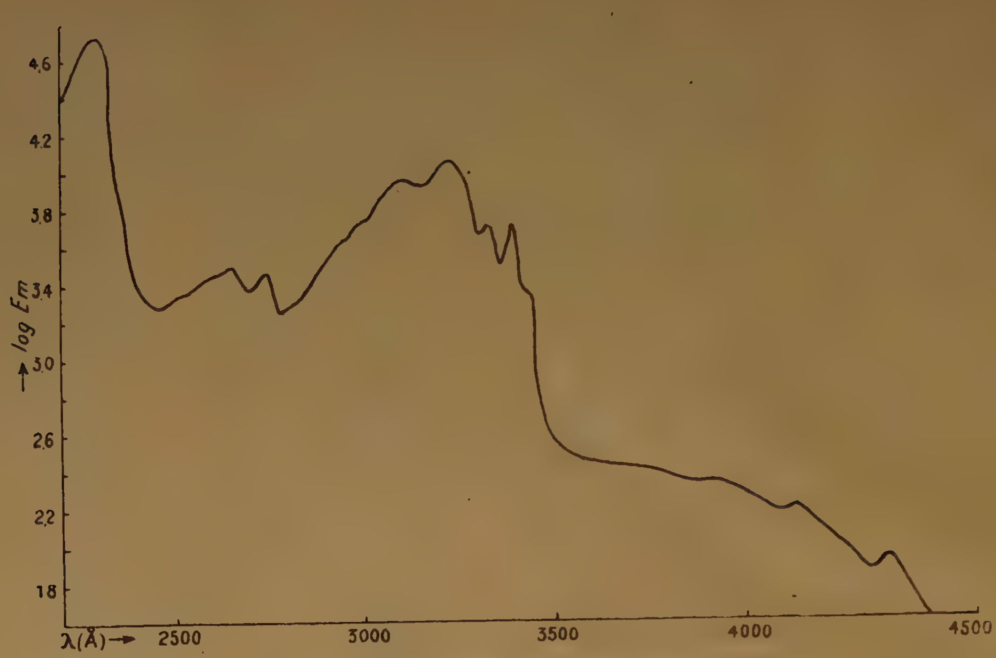


Fig. 3. — Acénaphtylène, en solution heptanique.

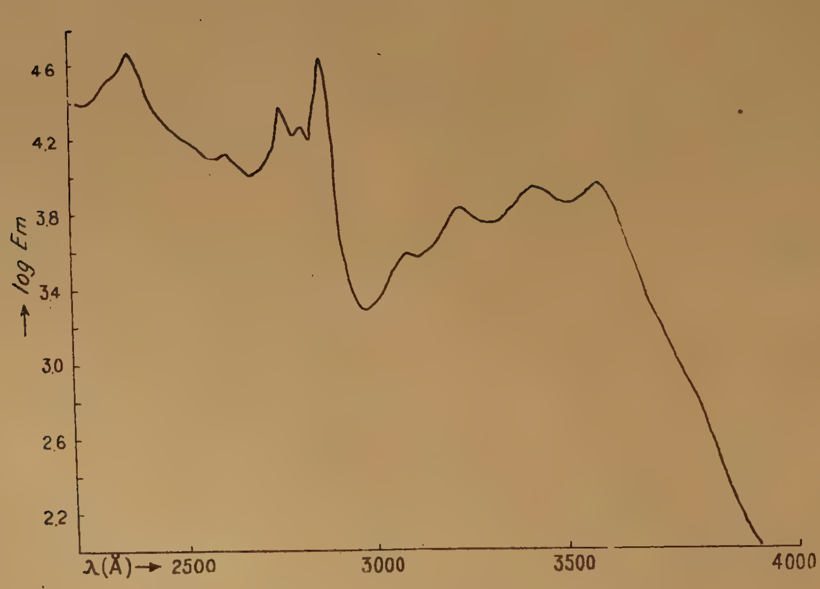


Fig. 4. — Fluoranthène, en solution dioxanique.

TABLEAU V. — *Les transitions* N → V_1 *et* N → V_2 *dans l'acénaphtylène et le fluoranthène.*

Composé	Transition	Énergie (en γ)	Position de la bande		γ *spect.* (en cm^{-1})	Intensité					Nomenclature de la théorie de groupes	Polarisation
			Å	ν en cm^{-1}		Q (en Å)	D (en $Å^2$)	$f_{théor.}$	$f_{exp.}$	Facteur de correction		
	N → V_1	0,8563	3.900	25.000	29.200	1,07	1,14	0,309	0,004	0,01	$A_1 \to B_2$	x
	N → V_2	0,9943	3.220	31.000	31.200	1,48	2,19	0,734	0,135	0,18	$A_1 \to A_1$	y
	N → V_1	0,9441	3.590	27.600	29.300	1,84	3,37	1,024	0,252	0,25	$A_1 \to A_1$	y
	N → V_2	1,0358	2.870	34.800	33.800	0,81	0,66	0,248	0,172	0,69	$A_1 \to B_2$	x

utilisé par MULLIKEN dans l'étude d'hydrocarbures conjugués fondamentaux (voir réf. ([9])), sauf dans le cas de la transition N → V_1 de l'acénaphtylène où le désaccord entre la théorie et l'expérience est très prononcé, et de la transition N → V_2 du fluoranthène où l'accord entre la théorie et l'expérience est surprenamment bon. La raison du désaccord dans le cas de la transition N → V_1 de l'acénaphtylène réside peut être également dans le fait que l'acénaphtylène *réel* est constitué dans une certaine mesure par un naphtalène et une double liaison *juxtaposés* de sorte que sa plus lointaine bande d'absorption est de même nature que celle du naphtalène, d'où les mêmes difficultés dans l'étude de ces deux cas (pour des détails, voir réf. ([9])).

On remarque que la théorie prévoit un changement de la direction de polarisation des transitions N → V_1 et N → V_2 en passant de l'acénaphtylène au fluoranthène.

c) *Potentiels d'ionisation et de réduction.* — Le premier potentiel d'ionisation des électrons π d'un hydrocarbure conjugué devrait être sensiblement égal, en valeur absolue, à l'énergie de la plus haute orbitale liante de cet hydrocarbure ([10]). Les valeurs des énergies contenues dans le tableau I indiquent que l'on devrait s'attendre, par conséquent, à observer *une diminution* du premier potentiel d'ionisation, correspondant au départ d'un électron π, en passant de l'acénaphtylène au fluoranthène. Cette évolution devrait donc être *analogue* à celle observée dans la série des composés benzénoïdes usuels lors de l'accroissement des dimensions du système conjugué. Les premiers potentiels d'ionisation de l'acénaphtylène et du fluoranthène n'ont pas encore été mesurés.

Selon une théorie, due initialement à MACCOLL ([12]) le potentiel de réduction des hydrocarbures conjugués sur une électrode à gouttes de mercure devrait évoluer parallèlement à l'énergie de leur plus basse orbitale libre, sur laquelle viennent se loger les électrons produisant la réduction. Dans ces conditions, on devrait observer un *accroissement* du potentiel de réduction en passant de l'acénaphtylène au fluoranthène. Une telle évolution serait *inverse* de celle que l'on observe lors de l'agrandissement du système conjugué dans la série des composés benzénoïdes usuels, et *analogue* à celle qui a lieu dans la série des fulvènes.

Du point de vue expérimental, on ne connaît que le potentiel de réduction du fluoranthène, égal à 1,79 v. ([13]). On peut remarquer que ce nombre représente exactement la valeur que l'on pourrait déduire pour ce potentiel à partir de la courbe étalon de la référence ([12]). La même courbe permet de prévoir pour l'acénaphtylène un potentiel de réduction de 1,6 v.

d) *Anisotropie diamagnétique.* — Dans la méthode des orbitales moléculaires, l'anisotropie diamagnétique ΔK d'une molécule conjuguée est donnée par

$$\Delta K = \sum \frac{d_2 m}{dH^2} \gamma$$

la sommation étant étendue à toutes les orbitales occupées dans l'état fondamental ([14]). Le tableau VI indique les résultats d'une évaluation théorique de cette grandeur dans l'acénaphtylène et le fluoranthène ([15]) et les résultats des mesures expérimentales pour le fluoranthène, seul étudié jusqu'ici ([16]).

On constate que l'anisotropie diamagnétique de ces deux composés devrait être relativement très

TABLEAU VI. — *Susceptibilité diamagnétique de l'acénaphtylène et du fluoranthène.*

Composé	$\Delta K_{théor.} \times 10^{17}_{\gamma}$	$\Delta K/\Delta K_{benzène}$ (théor.)	$\Delta K/\Delta K_{benzène}$ (exp.)
Acénaphtylène	3,962	3,308	
Fluoranthène	3,638	3,037	3,15

élevée, plus élevée que celle d'autres composés aromatiques non-benzénoïdes, des fulvènes par exemple, possédant approximativement la même surface moléculaire (voir réf. [15]). L'accord entre la théorie et l'expérience dans le cas du fluoranthène est satisfaisant.

e) *Réactivité chimique.* — Il a pu être montré [11] que, dans les hydrocarbures aromatiques usuels (hydrocarbures « alternants »), dans lesquels les charges mobiles autour de tous les carbones sont uniformément égales à l'unité, le centre réactif vis-à-vis de tous les types d'agents de substitution, électrophiles, nucléophiles ou radicalaires, est localisé sur le carbone possédant le plus grand indice de valence libre dans la molécule non perturbée. Cette localisation provient de ce que les carbones possédant les plus forts indices de valence libre sont le plus facilement polarisables lors de l'approche d'un agent extérieur. Ainsi, par exemple, un parallélisme complet existe dans ce groupe de corps entre les indices de valence libre des carbones et les énergies de polarisation de WHELAND [17], ces dernières quantités représentant les dépenses d'énergie nécessaires pour amener dans une molécule conjuguée deux, zéro ou un électron mobile sur le carbone attaqué, selon la nature de l'agent de substitution. Dans les hydrocarbures « alternants » les énergies de polarisation des carbones sont, d'une part, d'autant plus petites que leurs indices de valence libre sont plus grands et, d'autre part, leur valeur n'est fonction que de la nature du carbone et est indépendante, pour un carbone donné, de la nature du réactif.

A priori, on est tenté de supposer que la situation devrait être différente, probablement plus complexe dans les hydrocarbures aromatiques non-benzénoïdes, tels les composés étudiés dans cet article. En effet ces molécules sont caractérisées, même dans leur état fondamental, par une distribution non homogène des charges, certains carbones possédant des excès et d'autres des défauts d'électrons π. Dans ces conditions, il paraît assez logique de supposer que, dans ce groupe particulier d'hydrocarbures, seule la réactivité vis-à-vis des agents radicalaires sera éventuellement déterminée par la concentration de valence libre (mesurant le degré d'insaturation des carbones) mais que la réactivité vis-à-vis des agents ioniques sera fonction des concentrations locales des charges positives ou négatives. Toutefois la validité d'une telle hypothèse dépend naturellement des limites dans lesquelles la répartition des indices de structure dans la molécule isolée peut déterminer effectivement la réactivité des composés de ce genre, c'est-à-dire de la relation qui existe dans ces corps entre les indices de structure statiques (valence libre, charges électriques) et les indices dynamiques (par exemple, énergies de polarisation).

Le cas du fluoranthène, seul des composés examinés ici dont la réactivité chimique soit connue avec quelque précision, nous offre un bon exemple pour l'étude de ce problème. Même dans ce cas, on ne connaît d'ailleurs que le comportement de la molécule dans la substitution électrophile (réactions de Friedel et Crafts, de bromuration, de nitration, de sulfonation [18] [19] [20]). En ne considérant que la distribution des charges électriques dans la molécule isolée (fig. 1) on serait tenté de prévoir que le centre réactif pour une telle substitution devrait se trouver sur le carbone 11, le plus fortement chargé. Expérimentalement on trouve que ce centre est constitué parfois par le carbone 11 (réactions de Friedel et Crafts) mais surtout par le carbone 4. Le résultat est, à première vue, d'autant plus surprenant que le carbone 4 est un des plus fortement déchargés dans la molécule.

Il s'avère donc que la répartition des grandeurs statiques est insuffisante pour rendre compte de la réactivité de ce composé dans la substitution électrophile. Dans ces conditions, il convient d'examiner les caractéristiques de la déformation de la structure du fluoranthène au cours même de la réaction. Le tableau VII contient les énergies de polarisation (dans le sens défini par WHELAND) pour les différents types de substitution ayant lieu sur différents carbones de cette molécule.

L'étude de ces données fournit l'explication du comportement précité du fluoranthène dans la bromuration, la nitration et la sulfonation : on remarque en effet que, malgré la charge positive relativement

TABLEAU VII. — *Indices statiques et dynamiques du fluoranthène.*

Numérotage	Carbone	Charge	Valence libre (*)	Énergies de polarisation (en $\gamma \simeq 40$ Kcal/mol) pour une réaction : électrophile	nucléophile	radicalaire
	2	0,945	0,459	1,77	1,46	1,61
	3	1,005	0,398	1,82	1,82	1,82
	4	0,958	0,470	1,67	1,41	1,54
	10	0,997	0,438	1,71	1,71	1,71
	11	1,008	0,409	1,76	1,76	1,76

(*) La valence libre d'un carbone est obtenue en soustrayant de 1,732 la somme des indices mobiles des liaisons aboutissant à ce carbone.

élevée qu'il porte dans la molécule isolée, le carbone 4 est, du point de vue des énergies de polarisation, le plus apte de tous les carbones de la molécule à subir une attaque par un agent électrophile.

Selon l'importance relative de la distribution initiale des charges ou des effets de polarisabilité la substitution électrophile peut donc avoir lieu soit sur le carbone 11 soit sur le carbone 4.

On remarque d'ailleurs qu'en fait, les indices dynamiques indiquent le carbone 4 comme devant être également le centre le plus réactif dans les substitutions nucléophiles et radicalaires. Le phénomène est dû de toute évidence à la grande polarisabilité de ce carbone. Si l'on remarque que c'est ce carbone qui a dans la molécule isolée le plus grand indice de valence libre on peut être tenté d'en déduire que, même dans les hydrocarbures aromatiques non benzénoïdes, à distribution initiale non homogène des charges, le centre le plus réactif pour tous les types de substitution devrait se trouver, comme dans les hydrocarbures « alternants » sur le carbone possédant le plus grand indice de valence libre. Cet état de choses pourrait alors être attribué à ce que les hydrocarbures « non alternants » ne sont éventuellement que faiblement polaires, de sorte que les effets de polarisabilité au cours même de la réaction y jouent un rôle prépondérant. On peut supposer qu'il n'en serait pas toujours de même dans les dérivés substitués ou hétérocycliques qui sont plus fortement polaires dans leur état isolé.

De toute façon on ne saurait naturellement pas énoncer de règle générale en se basant sur le seul exemple du fluoranthène. La seule conclusion sûre que l'on peut en tirer, en attendant des calculs complémentaires dans ce domaine, est que les diagrammes statiques des hydrocarbures « non alternants » ne peuvent être utilisés qu'avec beaucoup de précautions pour l'interprétation de leur réactivité chimique. Il est nécessaire de tenir compte non seulement de la distribution des charges dans la molécule isolée mais également de la polarisation possible des différents carbones au cours de la réaction et, dans ce dernier domaine, il paraît probable que cette polarisation dépende, formellement, de la valence libre des carbones. C'est uniquement au cas où un grand indice de valence libre coïnciderait avec une forte concentration des charges positives ou négatives que l'on peut prédire sans grande risque d'erreur le comportement de la molécule dans les réactions de substitution correspondantes. Ainsi, par exemple, il est certain que le carbone extracyclique des fulvènes qui possède à la fois la plus grande charge positive et le plus fort indice de valence libre doit constituer le centre de réactivité nucléophile de ces molécules. Cette prédiction a été vérifiée récemment par LAVIE et BERGMANN [21] qui ont montré que c'est ce carbone qui est attaqué par l'ion H^- lors de la réaction avec l'hydrure mixte de lithium et d'aluminium.

Il convient de préciser que nous avons admis dans ce qui précède que, malgré l'absence d'un moment dipolaire mesurable, le fluoranthène est néanmoins caractérisé dans son état fondamental par une distribution non homogène des charges, distribution conforme, en ce qui concerne les valeurs relatives de ces charges, à l'image donnée sur la figure 1. Remarquons que le fait que la réactivité chimique de ce composé ne paraît pas être commandée dans une grande mesure par cette distribution ne saurait être considéré comme prouvant l'absence d'une répartition non homogène des charges, puisque même en

présence d'une telle répartition, une interprétation correcte de la réactivité peut être donnée en tenant compte de la déformation de la structure statique de la molécule sous l'action des effets de polarisabilité.

II. Bis-péri-phénylène-naphtalène, rubicène et bis-phénylène-naphtacène. — Le tableau VIII contient les énergies des orbitales moléculaires dans

IV V VI

le bis-périphénylène-naphtalène IV, le rubicène V et le bis-phénylène-naphtacène VI. Les figures 5 et 6 présentent la distribution des charges électriques et des indices de liaison mobile dans ces mêmes hydrocarbures.

Les moments dipolaires expérimentaux de ces composés sont inconnus. De toute façon leur symétrie exclut l'existence de tout moment mesurable.

En ce qui concerne leurs spectres d'absorption, la plus lointaine bande d'absorption, la seule qui nous intéressera ici, a son maximum vers 4.100 Å dans IV [22], vers 4.900 Å dans V [23] et vers 6.100 Å dans VI [24, 25]. L'énergie calculée de la transition $N \rightarrow V_1$ étant dans ces corps égale respectivement à 0,7013 γ, à 0,5571 γ et à 0,3753 γ, on en tire pour le γ spectroscopique des singulets de ces composés respectivement, environ 35.000 cm^{-1}, 37.000 cm^{-1} et 43.000 cm^{-1}.

Le $\gamma_{spect.}$ pour l'étude des singulets croît donc dans l'ensemble, dans cette série de corps, avec l'agrandissement des dimensions du système résonnant, phénomène analogue à celui qui a lieu dans la série des acènes. Ainsi la couleur bleue caractéristique



Fig. 5. — Distribution des charges électriques.

Fig. 6. — Les indices de liaison mobile.

Composé	Bis-périphénylène-naphtalène	Rubicène	Bis-phénylène-naphtacène
Orbitales libres dans l'état fondamental			A_xS_y — 7,1231
			A_xA_y — 6,0896
		A — 6,8261	S_xA_y — 5,0706
		S — 5,5230	A_xA_y — 4,0000
	A_xS_y — 6,2047	A — 5,1107	A_xS_y — 3,3180
	A_xA_y — 5,4272	S — 3,8467	S_xS_y — 3,0548
	S_xA_y — 5,0210	S — 2,7958	S_xA_y — 2,1877
	S_xS_y — 2,8367	A — 3,4041	A_xA_y — 2,1877
	A_xA_y 2,7171	A — 1,8906	S_xS_y — 1,3333
	S_xA_y — 2,0615	S — 1,8324	A_xA_y — 1,3333
	A_xS_y — 1,3333	S — 1,3333	A_xA_y — 1,3333
	A_xS_y — 1,3333	A — 1,3333	A_xS_y — 1,3333
	A_xA_y — 1,3333	S — 1,1626	A_xS_y — 1,3333
	S_xS_y — 1,0873	A — 0,9072	S_xS_y 0,8960
	S_xA_y — 0,1949	S — 0,1290	S_xA_y 0,0000
$m = \frac{E - \alpha}{\gamma}$			
Orbitales occupées dans l'état fondamental	A_xS_y 0,5064	A 0,4281	A_xA_y 0,3753
	A_xA_y 0,5353	S 0,6020	A_xS_y 0,4211
	S_xS_y 0,8000	A 0,6149	S_xS_y 0,8000
	S_xS_y 0,8000	A 0,8000	S_xS_y 0,8000
	S_xA_y 0,8000	S 0,8000	A_xA_y 0,8000
	A_xA_y 0,9827	A 0,9030	S_xA_y 0,8000
	A_xS_y 1,1019	S 0,9841	A_xS_y 0,8000
	S_xA_y 1,2293	A 1,1150	S_xA_y 1,0448
	S_xS_y 1,2673	S 1,1239	A_xA_y 1,0448
	A_xS_y 1,4729	S 1,3069	A_xS_y 1,1231
	S_xS_y 1,5975	A 1,3231	S_xS_y 1,2087
		A 1,4981	S_xS_y 1,3333
		S 1,6086	S_xA_y 1,4343
			A_xS_y 1,4775
			S_xS_y 1,6233

TABLEAU VIII. — *Energies des orbitales moléculaires* (compte tenu du recouvrement).

Les symboles S ou A placés devant les coefficients correspondent à la symétrie ou l'antisymétrie vis-à-vis de la réflexion par rapport au plan de symétrie correspondant.

de VI peut être expliquée dans le cadre ordinaire de la théorie, sans l'intervention d'aucune hypothèse particulière quant à la structure de ce composé.

BIBLIOGRAPHIE

(1) C. SANDORFY. — *Compt. Rend.*, 1948, **227**, 198 ; 1949, **229**, 653 ; C. SANDORFY, W. Q. TRINH, A. LAFORGUE et K. DAUDEL. — *J. de Chimie Physique*, 1949, **46**, 655. Aussi V. A. CRAWFORD et C. A. COULSON. —*J. Chem. Soc.*, 1948, 1990.

(2) Voir à ce sujet notre étude sur les moments dipolaires des fulvènes dans *Bull. Soc. Chim.*, 1950, **17**, 1097.

(3) E. BERGMANN, A. WEIZMANN et FISCHER. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 5009.

(4) E. FISCHER. — *J. Chem. Physics*, 1951, **19**, 395.

(5) KLOETZEL et MERTEL. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 4786.

(6) G. BERTHIER et A. PULLMAN. — *Compt. Rend.*, 1949, **229**, 561.

(7) A. J. KITAIGORODSKI. — *J. de Chimie Phys.*, U. R. S. S., 1947, **21**, 1085 ; 1949, **23**, 1036.

(8) Voir, par exemple, à ce sujet, A. PULLMAN, G. BERTHIER et B. PULLMAN. — *Bull. Soc. Chim.*, 1950, **17**, 1097.

(9) R. S. MULLIKEN et C. A. RIEKE. — *Rep. Progr. Phys.* 1941, **8**, 231. Pour un exposé détaillé, voir aussi G. BERTHIER, J. PONTIS, A. PULLMAN et B. PULLMAN. — *J. de Chimie Physique*, sous presse.

(10) Voir R. S. MULLIKEN. — *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 736.

(11) Voir : B. PULLMAN et A. PULLMAN. *J. de Chimie Physique*, 1949, **46**, 212.

(12) A. MACCOLL. — *Nature*, 1949, **163**, 178. Pour un développement, voir A. PULLMAN, B. PULLMAN et G. BERTHIER. — *Bull. Soc. Chim.*, 1950, **17**, 591.

(13) H. A. LAITINEN et S. WAWZONEK. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1942, **64**, 1765, 2365.

(14) F. LONDON. — *J. de Physique*, 1937, **8**, 397.

(15) M. MAYOT, G. BERTHIER et B. PULLMAN. — *J. de Physique*, sous presse. Ces articles contiennent également un exposé détaillé du problème et de la méthode de calcul.

(16) K. S. KRISHNAN et S. BANERJEE. — *Phil. Trans. Roy. Soc.*, London, 1935, A **234**, 265.

(17) G. W. WHELAND. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1942, **64**, 900.

(18) ELSEVIER. — *Encyclopaedia of Organic Chemistry*, Vol. 14, p. 305 (New York, Amsterdam, — 1940).

(19) TOBLER, HOLBRO et SUTTER. — *Helv. chim. Acta*, **24**, 100 E (1941).

(20) HOLBRO et TAGMANN. — *Helv. chim. Acta*, **33**, 2178 (1950).

(21) D. LAVIE et E. D. BERGMANN. — *Bull. Soc. chim.*, 1950, **18**, 250.

(22) E. CLAR, H. W. D. STUBBS et S. H. TUKER. — *Nature*, 1950, **166**, 1075.

(23) N. JONES. — *Chem. Rev.*, 1947, **41**, 353.

(24) BADOCHE. — *Compt. Rend.*, 1932, **194**, 1086 ; *Ann. chim.* [10], 1933, **20**, 200.

(25) DUFRAISSE et GIRARD. — *Bull. Soc. chim.* [5], 1934, **1**, 1359.

ROLE DES RADICAUX OXYGÉNÉS DANS LES OXYDATIONS ET LES RÉDUCTIONS PRODUITES PAR LES RAYONNEMENTS IONISANTS. II. LE MÉCANISME DES RÉACTIONS D'APRÈS L'ANALYSE DES GAZ FORMÉS

par MM. M. LEFORT et M. HAISSINSKY, Institut du Radium, Paris.
Manuscrit reçu le 19/6/51

SOMMAIRE

Le dosage de l'oxygène et de l'hydrogène produits dans les irradiations des sels cériques par les rayons X ou α confirme et précise le mécanisme de réduction proposé dans la partie I. La réaction n'est pas due aux atomes H, mais aux dérivés oxygénés de la décomposition du solvant : OH dans le cas des rayons X, H_2O_2 et OH pour les rayons α.

Nous avons suggéré précédemment [1,2] que la réduction radiochimique de Ce^{++++} en solution aqueuse acide, de même que celle d'autres oxydants à potentiel électrochimique élevé, est due aux dérivés oxygénés provenant de la décomposition du solvant, et non pas aux atomes H, comme il était généralement admis jusqu'alors. Ce point de vue a été depuis adopté par divers auteurs, notamment par Evans [3] et par Weiss [4] qui l'ont appliqué à l'interprétation de phénomènes autres que radiochimiques (*). Nous avons cependant fait remarquer que le mécanisme des réductions provoquées par les radiations ionisantes pourrait être mieux compris et précisé par l'étude de la composition des gaz formés au cours des irradiations. Nous allons décrire les résultats des mesures que nous avons effectuées dans ce but sur des solutions acides de Ce^{IV} irradiées soit par des rayons X de 0,9 A soit par les rayons α émis par le radon (**). Nous verrons que ces résultats, en même temps qu'ils confirment le rôle essentiel des dérivés oxygénés dans la réaction, mettent en évidence une fois de plus la différence de comportement des deux espèces de rayonnement.

Lorsque les solutions ne contiennent que des cations inorganiques simples et des anions difficilement altérables par le rayonnement (par ex. SO_4^{--}), l'analyse des gaz se ramène au dosage de l'oxygène et de l'hydrogène. Dans les conditions expérimentales que nous avons réalisées, il s'agit de micro-quantités,

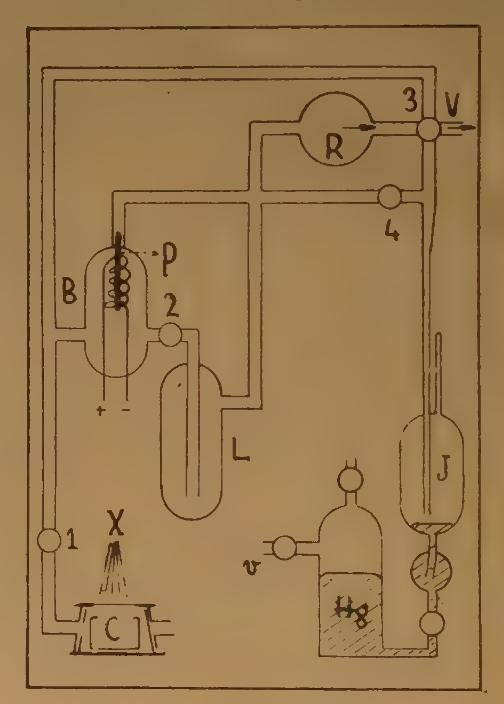


Fig. 1.

de l'ordre de quelques mm^3 à la pression atmosphérique. Les opérations sont donc délicates et demandent des précautions particulières. Elles nécessitent, bien entendu, l'établissement d'un vide poussé et contrôlé au-dessus des solutions et dans l'appareil de mesure.

Nous avons utilisé pour les solutions ($10\ cm^3$) irradiées par les rayons α du radon un appareil qui a été déjà décrit par l'un de nous [7] (explosion du

(*) Voir aussi Dainton et James [5].

(**) Pour les détails expérimentaux et pour le calcul des rendements voir [6].

gaz tonnant et absorption de l'oxygène éventuellement en excès par le phosphore). Dans le cas des rayons X nous avons eu recours à la propriété bien connue de l'hydrogène de diffuser à travers le palladium chauffé (*). Notre dispositif indiqué sur la figure, permet de tenir compte de la combinaison $H_2 + 1/2\ O_2$ qui se produit éventuellement sur le métal.

On mesure d'abord la totalité du mélange gazeux en le refoulant de la cuvette à irradiation (C) dans la jauge de MacLeod (J) à l'aide de la pompe R. La vapeur d'eau et éventuellement des gaz tels que CO_2 sont retenus par le piège (L) à azote liquide. On évacue ensuite le gaz de la jauge vers le ballon B où est soudé le tube de palladium (P), en manœuvrant les robinets 3 et 4 et en fermant le robinet 2. On chauffe le palladium (à 300° environ) et on fait ainsi passer l'hydrogène en tournant le robinet 3 vers la jauge, 4 étant fermé. Après avoir mesuré la quantité d'hydrogène, on mesure de nouveau le gaz total en ouvrant 2, ce qui amène l'oxygène restant à s'ajouter à l'hydrogène. La différence entre ce volume et le volume total initial donne la quantité combinée sur le palladium. Elle est toujours faible.

La quantité minimum décelable correspond à 1 ou 2 mm³ de gaz à la pression atmosphérique. Comme le volume de chaque solution irradiée aux rayons X était de 3 cm³, la limite inférieure de nos mesures correspond à 15 micromoles de gaz environ par litre de solution, soit à 10^{16} molécules produites par cm³ de solution.

Dans le tableau I sont donnés, pour diverses doses de rayonnement, les résultats des mesures sur des solutions de $Ce(SO_4)_2$ M/1000 dans H_2SO_4 0,8 N, de même que les quantités de Ce^{IV} réduites, ces dernières étant d'ailleurs conformes à nos mesures précédentes (partie I). Elles sont exprimées en micromoles par litre. Nous avons donné, en outre, les rendements G, nombre de molécules transformées par 100 *e*V d'énergie absorbée. Nous avons omis de reproduire les résultats des dosages préliminaires, moins précis mais qui sont très proches des valeurs données ci-après.

Comme nous l'avons indiqué dans la partie I, le cérium tétravalent en solution fortement carbonique n'est réduit ni par les rayons α ni par les rayons X. Par contre, les sels céreux sont oxydés dans ce milieu, très probablement en composés percériques. D'après nos mesures le potentiel électrochimique du couple Ce^{III}/Ce^{IV} est ici fortement déplacé vers des valeurs négatives : $E_h = -0{,}77$ v. ($Ce^{III} = Ce^{IV} = M/1000$; $K_2CO_3 \approx 3M$; 18°C) au lieu de + 1,44 v. dans H_2SO_4 0,64 N. Cette oxydation qui se produit par l'intermédiaire des radicaux OH ou par H_2O_2 ne présente, par conséquent, aucune difficulté d'interprétation. Il nous a paru néanmoins intéressant de connaître la composition des gaz produits lors de l'oxydation par les rayons X, plus particulièrement la quantité de H_2 formée, étant donnée l'abondance relative de ce gaz lors de la réduction. Nous ne nous sommes pas intéressés aux quantités de CO_2 dégagées au cours des opérations qui sont de ce fait un peu plus difficiles. En vue d'une comparaison nous avons également déterminé la composition des gaz accompagnant l'oxydation de $FeSO_4$ M/1000 dans H_2SO_4 0,8 N. Les résultats moyens de ces mesures sont résumés dans le tableau II.

Tableau I. — *Réduction du sulfate cérique.*

Dose (incidente)	Micromol/litre			Rendement G		
	Ce^{+++}	O_2	H_2	Ce^{+++}	O_2	H_2
	a) *Par les rayons* X.					
200.000 *r*	500	355	570	5,5	3,9	6,2
250.000	545	450	670	5,2	4,3	6,4
400.000	970	770	1270	5,3	4,2	7,0
400.000	972	835	1140	5,3	4,6	6,2
Moyenne				5,3	4,25	6,45
	b) *Par les rayons* α. (doses en microcuries de Rn détruits par cm³)					
45	820	472	500	3,26	1,85	2,0
74	1300	685	805	3,17	1,70	1,95
Moyenne				3,2	1,75	2,0

Tableau II. — *Oxydation par les rayons* X.

Solution irradiée	Dose en *r*	G			
		Ce^{IV}	Fe^{+++}	O_2	H_2
$Ce^{III}\ \frac{M}{1000}$, K_2CO_3 3M.	100.000	1,7 à 1,9		1,8	1,8 à 2,0
$FeSO_4\ \frac{N}{1000}$, H_2SO_4 0,8N	200.000		6,6	0,9	5 à 5,2

(*) Nous remercions vivement MM. Labeyrie et Janot du CEA pour la construction de ce micro-four à Pd.

Discussion des résultats. — On est tout d'abord frappé par le fait que la quantité d'hydrogène formée au cours de la réduction de Ce^{IV} par les rayons X est plus que 3 fois supérieure à celle qu'on mesure après l'oxydation de Ce^{III}. Si la réduction se faisait par les atomes H on s'attendrait plutôt à un résultat contraire. On constate, d'autre part, que *la présence du sulfate cérique modifie profondément le sort des radicaux OH et H dans le cas des rayons X et relativement peu dans celui des rayons* α. En effet, les rayons X ne décomposent pas l'eau pure en l'absence initiale d'oxygène ou tout au moins cette décomposition n'est pas décelable pour les doses que nous avons utilisées et par nos moyens analytiques [7,8]. Elle est de toute façon très faible (*). On observe, par contre, en présence de sels cériques, la formation, en moyenne, de 12,9 atomes H par 100 *e*V, c'est-à-dire 4 atomes (en chiffres ronds) pour 32,5 *e*V, énergie généralement admise pour la formation d'une paire d'ions primaires (**). Cette valeur conduit à penser qu'en dehors de la paire des radicaux OH et H formée à partir de ces ions

$$(H_2O^+ = H^+ + OH\,; \quad H_2O + e = OH^- + H),$$

3 autres au moins se produisent par *excitation* et décomposition de molécules d'eau. Ce résultat est énergétiquement possible, puisque la chaleur de la réaction $H_2O = H + OH$ n'est que de 5,2 *e*V. On suppose cependant habituellement que la plupart des radicaux produits par excitation se recombinent par l'effet de cage de Franck et Rabinowitsch. Il semblerait donc que cet effet aurait été surestimé dans le cas des réactions radiochimiques, où l'énergie cinétique possédée par les particules leur permettrait d'échapper de la cage (***). Leur disparition dans le cas des rayons X en l'absence de corps dissous serait alors la conséquence des recombinaisons et des réactions se produisant en dehors des cages, par un mécanisme analogue à celui qu'on est conduit à admettre pour les radicaux issus des ionisations.

Le rendement élevé en H_2 accompagnant l'oxydation de $FeSO_4$, bien que légèrement plus faible, est également favorable à ce point de vue. Si celui-ci venait à se confirmer, il faudrait en déduire que la répartition spatiale ne serait pas très différente pour les radicaux des deux origines (ionisation et excitation) et que sa variation avec la densité du rayonnement serait approximativement la même.

Nous allons maintenant voir que le mécanisme que nous avons proposé pour la réduction de Ce^{IV} et qui s'exprime par les équations :

(1) $Ce^{++++} + OH + H_2O = Ce^{+++} + H_2O_2 + H^+$

(2) $2Ce^{++++} + H_2O_2 = 2Ce^{+++} + O_2 + 2H^+$

explique la composition des produits gazeux. Si on admettait la réaction

(3) $Ce^{++++} + H = Ce^{+++} + H^+$

comme origine de la réduction dont le rendement moyen G est 5,3, on obtiendrait au total 5,3 + 12,9 = 18,2 atomes H par 100 *e*V. C'est une valeur très improbable. De plus la présenc de H_2 moléculaire et l'excès de O_2 seraient incompréhensibles, étant donné que ces gaz ne se forment pratiquement pas dans l'eau pure irradiée aux rayous X. Par contre, la consommation des radicaux OH, selon l'équation (1), est favorable, de même que dans l'oxydation de Fe^{++}, à l'apparition de H_2 et à ce que les molécules de ce gaz, une fois formées, échappent aux réactions :

(4) $H_2 + OH = H_2O + H$

(5) $H + OH = H_2O.$

Le nombre des radicaux OH qui ont échappé à la recombinaison (H + OH) étant égal au nombre d'atomes H trouvés dans le mélange gazeux, on doit rendre compte du sort de 12,9 OH. Comme d'après les équations (1) et (2) une molécule O_2 se forme par un OH, la multiplication de ces équations par 4,5 donne approximativement le nombre des molécules d'oxygène trouvées. On devrait cependant avoir alors pour la réduction du cérium : $G = 4{,}5 \times 3 = 13{,}5$ et non pas 5,3, et le sort de (12,9 — 4,5 =) 8,4 OH reste inexpliqué. Les résultats de l'analyse des produits gazeux rendent donc nécessaire d'envisager une autre réaction impliquant une consommation supplémentaire des radicaux OH. Le plus simple est de supposer qu'il s'agisse de la réaction inverse :

(6) $Ce^{+++} + OH = Ce^{++++} + OH^-.$

Avec 8,4 ions réagissant selon (6) on retrouve assez

(*) D'après les expériences d'Allen et Ghormley [9], avec des rayons X de très forte intensité, on peut évaluer *par extrapolation* les quantités des produits de décomposition de l'eau par les rayons X d'intensités habituelles à 0,6 micromol/l, qui sont bien au-dessous des limites de détection. Ces quantités insignifiantes pourraient cependant jouer un rôle important en présence de certains corps dissous, par ex. si l'eau oxygénée formée peut déclencher une réaction en chaîne.

(**) Certains auteurs ont actuellement la tendance à admettre que 28 *e*V environ sont suffisants pour la formation d'une paire d'ions *dans l'eau* [10]. Ce changement ne modifierait pas sensiblement le nombre total des radicaux (par ionisation et excitation) par 100 *e*V.

(***) Nous avons discuté ce point avec le Pr Dainton, dont les expériences en collaboration avec J. Rowbottom sur la décomposition de l'eau oxygénée conduisent à une conclusion analogue. Rollefson et Libby avaient déjà fait remarquer [11] même pour les réactions photochimiques que l'effet de cage en phase liquide ne pourrait être important que si l'énergie absorbée est juste suffisante pour provoquer la décomposition. Voir aussi Dale [12], Hentz et Burton [13].

bien le nombre de Ce^{++++} définitivement réduit (13,5 — 8,4 = 5,1).

Mais il est possible qu'au processus (5) s'ajoutent des réactions telles que :

(7) $$H_2O_2 + OH = H_2O + HO_2$$

(8) $$HO_2 + OH = H_2O + O_2 \text{ etc.}$$

ce qui conduirait naturellement à une diminution sensible de l'importance relative des réactions (1) et (2). Nos mesures ne permettent pas de préciser ces détails secondaires. Le fait essentiel est que notre schéma permet d'interpréter :

a) l'origine des gaz formés ;

b) l'excès de H_2 relativement à O_2, particulièrement favorisé par la consommation des OH dans les réactions (1) et (6) ;

c) la formation transitoire de H_2O_2 (partie I).

La situation est toute différente dans le cas des rayons alpha. Les rendements moyens G pour Ce^{+++}, O_2 et H_2 sont comparés ci-après avec les rendements produits par l'irradiation de l'eau pure par les rayons alpha à des doses égales ([7]) :

	Ce^{+++}	H_2O_2	O_2	H_2
Ce^{++++}	3.2	—	1,8	2,0
H_2O	—	0,95	0,4	1,8

On voit que le rendement de la formation de l'hydrogène, que nous supposons étranger à la réduction de Ce^{IV}, est pratiquement le même dans les deux cas et que la quantité d'oxygène *a augmenté* par la réduction, comme on doit s'y attendre d'après l'équation (2). Cependant l'eau oxygénée formée dans l'eau pure ($OH + OH = H_2O_2$) est déjà suffisante pour rendre compte, selon l'équation (2), de la réduction de $0{,}95 \times 2 = 1{,}9$ Ce^{IV}. Les autres (3,2 — 1,9 = 1,3) Ce^{IV} réduits, seraient alors dus à l'intervention de 0,5 OH environ selon le mécanisme exprimé par les équations (1) et (2). On retrouve alors également le rendement observé pour la formation de O_2 compte tenu du rendement (0,4) déjà indiqué pour l'eau pure : 0,4 + 0,9 + 0,5 = 1,8. En supposant de nouveau que 4 OH donnent une molécule O_2 ; le nombre total des OH se trouve finalement exactement égal au nombre d'atomes H :

$$H : 2 \times 2 = 4 ; \quad OH : 1{,}9 + 0{,}5 + 0{,}4 \times 4 = 4.$$

Ainsi, bien que l'effet chimique essentiel (réduction de Ce^{IV}) ne soit pas apparemment très différent pour les deux espèces de rayonnement (G = 5,3 et 3,2), on est amené à admettre un mode d'action primaire très différent : le nombre des radicaux OH agissant directement sur le corps dissous est 0,5 par 100 *e*V pour les rayons α et ne constitue qu'une faible fraction du nombre total des OH qui réagissent, tandis qu'il est 12,9 avec les rayons X et correspond à un fait nouveau par rapport à l'eau pure, où pratiquement la totalité disparaît par la réformation de H_2O.

En conclusion, l'analyse des produits gazeux confirme que ce sont bien les dérivés oxygénés de la décomposition radiochimique de l'eau, OH et H_2O_2, qui sont responsables de la réduction des sels cériques en solution acide.

Paris, le 5 juin 1951.

BIBLIOGRAPHIE

(1) M. Haissinsky et M. Lefort. — *C. R.*, **230** (1950), 1156 ; *J. Chim. Phys.*, **47** (1950), 588.
(2) M. Haissinsky, M. Lefort et H. Lebail. — *J. Chim. Phys.*, **48** (1951), 208.
(3) M. G. Evans. — VIIIe Congrès Solvay de Chimie, Bruxelles, 1950, p. 45.
(4) J. Weiss. — Réunion Annuelle de la Soc. Chim. Phys., 1951 ; *J. Chim. Phys.*, **48** (1951), à paraître.
(5) F. S. Dainton et D. James. — *Ibid.*
(6) M. Lefort. — *J. Chim. Phys.*, **47** (1950), 624.
(7) M. Lefort. — *Ibid.*, **48** (1951), 339.
(8) P. Bonet-Maury et M. Lefort. — *C. R.*, **226** (1948), 1363.
(9) A. O. Allen. — *MDDC*, **363** (1946).
(10) Voir notamment L. H. Gray. — *J. Chim. Phys.*, **48** (1951), 172.
(11) G. K. Rollefson et W. F. Libby. — *J. Chem. Phys.*, **5** (1937), 567.
(12) W. M. Dale. — *J. Chim. Phys.*, **48** (1951) 245.
(13) R. R. Hentz et M. Burton. — *JACS*, **73** (1951), 536

LETTRE A L'ÉDITEUR

DÉTERMINATION, PAR ÉCHANGE AVEC L'OXYDE DE DEUTÉRIUM, DE L'EAU SORBÉE. EXTENSION DE LA MÉTHODE D'ÉCHANGE A L'ÉTUDE DES STRUCTURES MACROMOLÉCULAIRES

par Rodolphe VIALLARD (Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences de Paris)

Manuscrit reçu le 19/6/51

Lorsqu'une substance solide renferme de l'eau, celle-ci peut être soit simplement sorbée, soit liée plus intimement à sa structure. Il peut être intéressant de déterminer la quantité globale d'eau fixée sans s'éloigner des conditions usuelles d'hydratation de la substance.

Il est possible d'apporter une solution simple au problème en faisant appel à l'oxyde de deutérium, ce réactif présentant l'avantage de se substituer à l'eau ordinaire pour donner, soit des adsorbats d'oxyde de deutérium, soit des deutérates de propriétés identiques à celles des hydrates, cependant que l'eau ordinaire se transforme en hydroxyde de deutérium qui se dilue dans la masse du réactif. Si, d'autre part, la substance renferme des fonctions à hydrogène mobile, de l'hydroxyde de deutérium peut se former également par échange chimique.

Pratiquement, si la substance est maintenue en présence d'un excès notable d'une eau dense à forte teneur en oxyde de deutérium, la substitution est intégrale et aussi bien l'eau légère d'hydratation que l'hydroxyde de deutérium provenant de l'échange contribuent à alléger le réactif. Il est alors possible, par exemple par des mesures densimétriques (1), de déterminer la quantité d'hydroxyde de deutérium présente dans l'eau dense et, si la constitution de la substance est connue, de connaître le degré d'hydratation de celle-ci.

L'étude des variations de densité de l'eau lourde au cours du remplacement de l'eau légère par l'oxyde de deutérium pourra, dans certains cas, apporter sur la structure de la substance d'utiles renseignements. Si l'eau déplacée est pratiquement libre à l'intérieur du solide, son remplacement par l'oxyde de deutérium sera régi essentiellement par un processus de diffusion. Si, par contre, la substitution du deutérium à l'hydrogène résulte d'un échange, au sens chimique du terme, l'allure cinétique du phénomène pourra être conditionnée par le processus d'échange plutôt que par le processus de diffusion. Ceci se produira en particulier avec des réseaux macromoléculaires à structure lacunaire, au travers desquels les molécules d'eau circulent quasi librement.

Des expériences préliminaires, qui feront l'objet d'une prochaine publication, ont montré l'intérêt de la méthode et permettent d'envisager son application à des études aussi diverses que celle de constituants biologiques fondamentaux comme les protéines ou les polyoses à haut poids moléculaire, celle de masses de contact pour catalyse, ou celle de matières plastiques ou de fibres textiles artificielles.

BIBLIOGRAPHIE

(1) R. Viallard. — *Bull. Soc. Chim.*, 1949, **16**, 265.

Le Gérant ; M. Chatelet.

Imprimerie Bussière à Saint-Amand (Cher), France. — 10-10-1951.
Dépôt légal : 4e trimestre 1951.

COMPOSITION DU BUREAU ET DU CONSEIL
DE LA
SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE
POUR L'ANNÉE 1950-1951

Président	M. M. Abribat
Vice-Président	M. A. Dognon
Secrétaire Général	M. G. Emschwiller
Secrétaire Adjoint	M. A. Saint Maxen
Trésorier.................	M. M. Chatelet

MEMBRES DU CONSEIL

MM. M. Bonnemay
G. Champetier
M. Letort

MM. R. Arditti
A. Landucci
M. Prettre

ANCIENS PRÉSIDENTS

MM. G. Darzens, L. Lapicque, M. de Broglie, A. Mayer, C. Mauguin, J. Duclaux, E. Darmois, R. Dubrisay, R. Wurmser, E. Bauer, M. Delépine, F. Joliot, E. Fauré-Fremiet, P. Jolibois, J. Tréfouël, P. Job, R. Audubert.

ANCIENS PRÉSIDENTS DÉCÉDÉS

MM. J. Perrin, G. Urbain, P. Langevin, A. Haller, A. Cotton, V. Henri, H. Mouton, C. Moureu, A. Job, H. Copaux.

Les réunions de la Société de Chimie Physique ont lieu les 2e et 4e mercredis de chaque mois, pendant la durée de l'année universitaire, à 17 heures, dans l'Amphithéâtre du Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences, 11, rue Pierre-Curie, Paris (5e). Les communications y sont toujours suivies de discussions. Il est fait appel pour des conférences à des Savants et Professeurs de province et de l'étranger.

La correspondance intéressant la Société doit être adressée au Secrétaire Général, G. Emschwiller, École de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris (5e).

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

Reconnue d'Utilité Publique par Décret du 9 Août 1937

BULLETIN D'ADHÉSION

à renvoyer au Secrétaire Général, G. EMSCHWILLER
Ecole supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris-Ve

---

Je demande mon admission au titre de Membre de la Société de Chimie Physique, avec / sans (1) abonnement au Journal de Chimie Physique.

Nom du Demandeur : ____________________________

Prénom : ____________________________

Titres ou Profession : ____________________________

____

Adresse : ____________________________

A ______________, *le* ______________ *19*

....

MM. ____________________________

consentent à présenter ma candidature.

Signature du demandeur : ____________________________

Signature des parrains : ____________________________

____

(1) Rayer la mention inutile.



HERMANN & Cie, Paris — NICOLA ZANICHELLI, Bologna — ATLAS PUBL. & DISTR. Co., Ltd, London — STECHERT-HAFNER Inc., New York — H. BOUVIER & C., Bonn a/Rh — EDITORIAL HERDER, Barcelona — FR. KILIAN'S NACHF., Budapest — F. ROUGE & Cie, Lausanne — F. MACHADO & Cia, Porto — THE MARUZEN COMPANY, Tokyo.